JAN 7 1948

NEUE FOLGE · BAND 161 · HEFT 6—7

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

Unter Berücksichtigung der makromolekularen Chemie

herausgegeben von

H. STAUDINGER-FREIBURG/BR.

Unter Mitwirkung von

O. DIELS-Kiel / H. VON EULER-Stockholm / F. A. HENGLEIN-Karlsruhe/B. / W. HÜCKEL-Breslau / H. MEERWEIN-Marburg / P. PFEIFFER-Bonn / B. RASSOW-Leipzig
W. RÖHRS-Berlin / R. SCHWARZ-Königsberg / Pr.
E. WALDSCHMIDT-LEITZ-Prag / E. WEITZ-Gießen

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Ausgegeben am 20. November 1942

INHALT

Seite

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstoff-Fabrik Waldhof in Johannesmühle bei Bad Freienwalde/Oder.

H. Haas: Über die Zusammensetzung des Kohlenhydratanteils des Rotbuchenholzes 113

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg/Pr.

Robert Schwarz (nach Versuchen von Dietrich Pflugmacher und Margot Ruhnke): Pyrogene Kohlenwasserstoffsynthesen im Abschreckrohr, III. Mit 2 Abbildungen 137

Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Rostock.

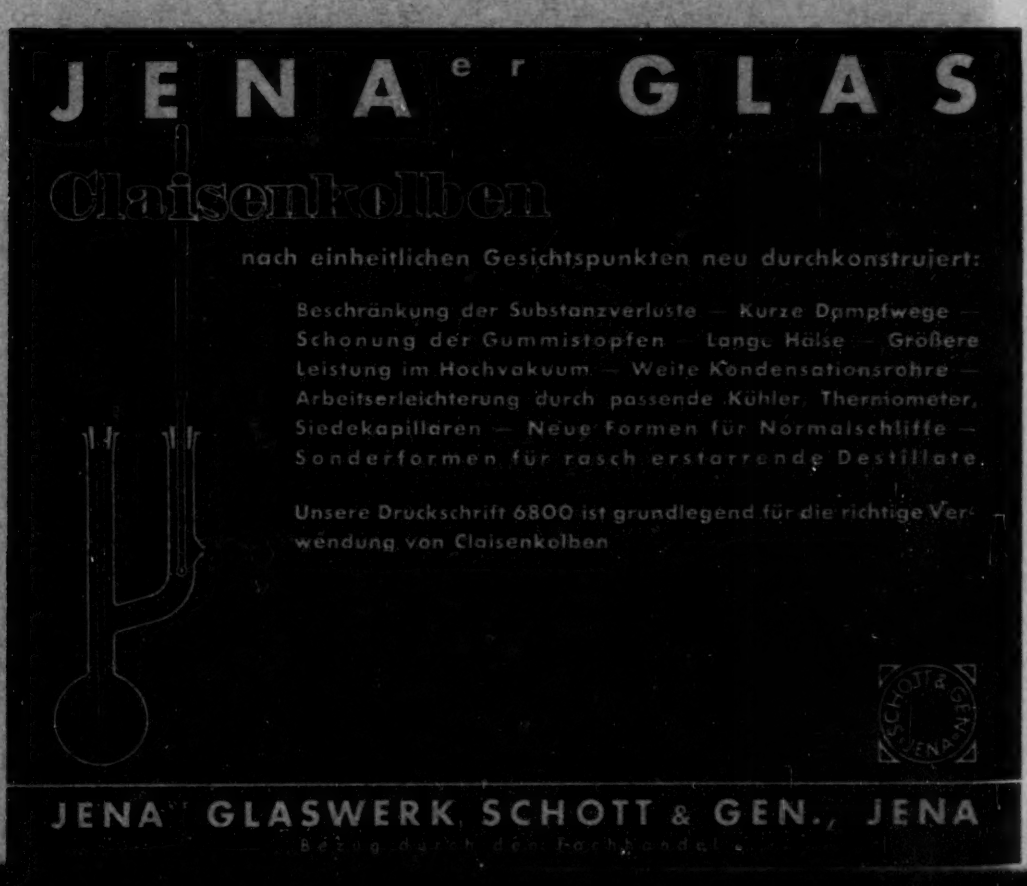
G. V. Schulz: Zur Methodik der Berechnung von Molekulargewichten aus osmotischen Daten. Mit 6 Abbildungen 147

Manuskripte sind zu senden an

Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg i. Br., Lugostraße 14

Für das Journal werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechtes der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 50 Sonderabzüge kostenlos.

Bezugspreis je Band zu 12 Heften, die zwanglos ausgegeben werden: Inland RM. 15.—, Porto RM. —.60, Ausland RM. 11.25, wenn in Devisen oder freien Reichsmark gezahlt wird, Porto RM. —.70. Preis dieses Heftes: Inland RM. 2.25, Ausland RM. 1.70. Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.



Journal für praktische Chemie

N. F. Band 161, Heft 6—7 20. November 1942

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstoff-Fabrik Waldhof
in Johannesmühle bei Bad Freienwalde/Oder

Über die Zusammensetzung des Kohlenhydratanteils des Rotbuchenholzes

Von **H. Haas**

(Eingegangen am 20. August 1942)

Zur vollständigen Kenntnis des Aufbaues des Kohlenhydratanteils der Hölzer muß außer der Cellulose vor allem auch die Konstitution der nicht aus Cellulose bestehenden, nach H. Staudinger[1]) als Holzpolyosen bezeichneten Kohlenhydrate bekannt sein. Beim Buchenholz handelt es sich dabei vornehmlich um die Pentosane. Wie E. Husemann[2]) zeigen konnte, hat das aus dem Buchenholz bzw. aus der Buchen-Skelettsubstanz mit Alkali isolierbare Xylan einen Polymerisationsgrad von 150 und besteht aus Molekülen einheitlicher Größe. Damit ist für den Hauptteil der Pentosane des Buchenholzes die Konstitution geklärt. Ein geringer Prozentsatz dieser Holzpolyosen läßt sich allerdings, wie aus den Arbeiten zahlreicher Autoren[3]) bekannt ist und auch aus den von E. Husemann angegebenen Ausbeuten hervorgeht, aus unbehandeltem oder mit Chlordioxyd und anderen Aufschlußmitteln behandeltem Holz mit Alkali nicht extrahieren. Dieser Anteil ist in vorläufig noch unbekannter Weise mit der hochmolekularen Cellulose fester verbunden als der in Alkali lösliche. Die Aufklärung der Konstitution auch dieser Fraktion und ihrer Beziehung zur Cellulose ist aber wichtig, da eine Reihe von Befunden, z. B. diejenigen von H. Staudinger und E. Husemann[4]) über das anormale Viscositätsverhalten von Nitraten aus Holzcellulosen darauf hindeuten, daß gerade der mengenmäßig geringe Gehalt der Holzcellulosen an derartigen Bestandteilen für ihr in vielem von der Baumwollcellulose ab-

weichendes Verhalten verantwortlich ist. Zur Aufklärung dieser Fragen wurde zunächst der Kohlenhydratanteil von Rotbuchenholz, wie er in der nach E. Schmidt[5]) dargestellten Skelettsubstanz vorliegt, in Bestandteile unterschiedlicher Kettenlänge zerlegt und die chemische Zusammensetzung dieser Fraktionen untersucht.

Fraktionierung von Skelettsubstanz aus Rotbuchenholz

Die Möglichkeit der Fraktionierung von Cellulosesubstanzen beruht bekanntlich auf der Tatsache, daß innerhalb einer polymerhomologen Reihe die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht abnimmt, so daß bei Zusatz von Nicht-Lösern zu einer Lösung der Substanz zunächst die längsten, d. h. schwerst löslichen Moleküle ausfallen. Da die Lösungen der Cellulose in Kupferoxydammoniak licht- und luftempfindlich sind, andererseits aber die Cellulose bei Einhaltung bestimmter Nitrierbedingungen ohne Abbau in Nitrocellulose überführt werden kann[6]), deren Lösungen beständig sind, wird häufig dieser Umweg gewählt, um Cellulose zu fraktionieren[7]). Als Lösungsmittel kann in diesem Fall Aceton, als Fällungsmittel Wasser dienen. Diese Methode hat auch den Vorteil, daß bei der Nitrierung gewisse Veränderungen am ursprünglichen Molekül, die bei Behandlung mit Alkali eintreten können, vermieden werden[8]). Dem stehen die Nachteile gegenüber, daß genaue Polymerisationsgradbestimmungen bei Nitraten aus Holzcellulosen nur auf osmotischem Weg möglich sind[4]), ferner daß eine polymeranaloge Umsetzung Nitrocellulose —→ Cellulose nicht bekannt ist, so daß eine Rückverwandlung der Nitrate in Cellulosen ohne deren weitgehende Veränderung nicht ausführbar ist. Da für einige im Rahmen der vorliegenden Arbeit geplante Untersuchungen Nitrate nicht geeignet waren, mußte eine weitere Fraktioniermethode gesucht werden, bei der die Fraktionen nicht als Cellulosederivate, sondern direkt als Cellulosen anfallen. Als Lösungsmittel kommt in diesem Fall nur Kupferoxydammoniak in Betracht[8a]). Die experimentellen Schwierigkeiten, die durch die Notwendigkeit des abs. Sauerstoff- und Lichtausschlusses gegeben sind, erschienen bei Anwendung der fraktionierten Lösung geringer als bei fraktio-

nierter Fällung. Eine solche fraktionierte Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak wurde bereits wiederholt versucht[9]). Dabei hatte sich ergeben, daß bei Verwendung von Lösungen niederen Kupfergehalts Bestandteile von geringerer Viscosität als die Ausgangssubstanz gelöst werden, ferner daß beim Behandeln von Zellstoffen mit Lösungen steigenden Kupfergehalts wachsende Mengen in Lösung gebracht werden können. Dieser Effekt konnte zu einer brauchbaren Fraktioniermethode ausgestaltet werden. Es wurde so vorgegangen, daß die Skelettsubstanz nacheinander mit Kupferoxydammoniaklösungen steigender Konzentration versetzt wurde. Dabei erwies es sich als zweckmäßig, nicht nur die Konzentration des Kupfers, sondern auch die des Ammoniaks zu variieren. Die Lösung wurde jeweils von dem ungelösten Rückstand abgetrennt und die gelösten Anteile ausgefällt, worauf zu dem Rückstand das Lösungsmittel nächsthöherer Konzentration zugegeben wurde. Alle diese Operationen wurden unter Ausschluß von Licht und Luftsauerstoff ausgeführt[9a]). Es gelingt so, Cellulosesubstanzen in Fraktionen steigender Kettenlänge zu zerlegen. Die Arbeitsmethode, die nach einigen Vorversuchen für die hier berichteten Fraktionierungen eingehalten wurde, wird im experimentellen Teil genauer beschrieben. Sie hat sich außer bei Skelettsubstanzen auch bei Zellstoffen gut bewährt. Die Fraktionen fallen dabei als umgefällte Cellulosen an. Nur die letzte Fraktion kann direkt ohne Umfällung gewonnen werden.

Nach beiden Methoden wurde Skelettsubstanz aus Rotbuchenholz fraktioniert. Die Ergebnisse zeigen die Tab. 11 und 12 im experimentellen Teil, während die folgende Tab. 1 eine Zusammenfassung darstellt.

In beiden Fällen zeigte sich demnach, daß Fraktionen mit Durchschnittspolymerisationsgraden (DP) zwischen 150 und 1200 in der Skelettsubstanz des Buchenholzes nur in ganz untergeordnetem Maße vorkommen. Im wesentlichen liegen zwei Bestandteile vor: ein niedermolekularer mit DP etwas unter 150 und ein hochmolekularer mit DP über 1200 bis etwa 1700—2000. Dieser Befund stimmt mit den Ergebnissen von H. Staudinger und E. Husemann[10]) überein, die fanden, daß in Skelettsubstanzen von Hölzern nach Entfernung der niedermolekularen Holzpolyosen hochmolekulare Cellulose zurück-

Tabelle 1

Fraktionierung von Skelettsubstanzen aus Rotbuchenholz
I = fraktionierte Fällung der Nitrate, II = fraktionierte Lösung in Cuoxam

Fraktionen $DP = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$	Menge in %	
	I	II
< 150	34,4	25,4
150—1200	1,0	10,7
> 1200	61,2	47,7
nicht erfaßt	3,4	16,2
	100,0	100,0

bleibt[11]). Während der niedermolekulare Anteil nach den Untersuchungen von E. Husemann[2]) einheitlich ist, scheint die eigentliche Cellulose in Form einer polymerhomologen Reihe vorzuliegen, in der aber Glieder unter DP 900 nicht vorkommen.

Wie Tab. 1 zeigt, ergeben sich zwischen den beiden Fraktioniermethoden gewisse Unterschiede hinsichtlich der mengenmäßigen Verteilung auf die einzelnen Fraktionen. Da die DP der Nitrate viscosimetrisch bestimmt wurden, sind sie mit den erwähnten Unsicherheiten behaftet[4]). Dadurch können Verschiebungen zwischen den einzelnen Fraktionen eingetreten sein. Trotzdem wurde auf die Ausführung genauer Molekulargewichtsbestimmungen durch osmotische Messungen zunächst verzichtet. Weiter wird der Vergleich dadurch erschwert, daß bei der fraktionierten Lösung in Cuoxam die Verluste verhältnismäßig hoch sind. Sie sind bedingt durch die Schwierigkeiten bei der Wäsche und quantitativen Erfassung der sehr voluminösen und schleimigen Niederschläge. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, betreffen sie alle Fraktionen in gleicher Weise. Man ist deshalb berechtigt, den Verlust anteilmäßig den einzelnen Fraktionen zuzurechnen. Es ergeben sich dann die in der nächsten Tab. 2 enthaltenen Ziffern.

Auf Holz berechnet wurde eine Ausbeute an unfraktionierter Skelettsubstanz von 71 % erhalten. Dieser Wert liegt zwischen dem von E. Schmidt[12]) angegebenen mit 77 % und den von H. Staudinger und E. Husemann[10]) gefundenen Ausbeuten in Höhe von 61,7—65,9 %. Da die Zusammen-

Tabelle 2

Mengenmäßige Verteilung bei fraktionierter Lösung von Buchen-Skelettsubstanz in Cuoxam

Fraktionen $DP = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot 5{,}0 \cdot 10^{-4}}$	Menge in %, bezogen auf	
	Skelettsubstanz	Holz
< 150	30,3	21,5
150—1200	12,8	9,1
> 1200	56,9	40,4
unfrakt. Skelettsubstanz	100,0	71,0

setzung des Buchenholzes in Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren stark schwankt[13]), kann der an einer einzelnen Holzprobe gefundene in Tab. 2 angeführte Wert nicht verallgemeinert werden. Dies gilt besonders auch für den Gehalt an hochmolekularer Cellulose, der sich zu etwa 40% ergab.

Chemische Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen

Zunächst interessierte der Gehalt der einzelnen Fraktionen an Pentosan und Uronsäuren. Beide liefern bekanntlich bei der Destillation mit Säuren Furfurol, doch war diese Bestimmung stets mit zahlreichen Mängeln behaftet. Neuerdings haben G. Jayme und P. Sarten[14]) durch Verwendung von Bromwasserstoffsäure eine quantitative Bildung von Furfurol aus Pentosen erreicht und die Bedingungen festgelegt, unter denen das gebildete Furfurol titrimetrisch mit Bromid-Bromatlösung genau bestimmt werden kann. Bei den im folgenden berichteten Untersuchungen kam deshalb diese Methode zur Anwendung. Da es sich dabei oft um die Bestimmung kleiner Pentosanmengen handelte, war besonders auf die Bildung von Oxymethylfurfurol zu achten, das bei der Titration mit erfaßt wird. G. Jayme und P. Sarten erhielten bei der Behandlung von Glucose unter den Bedingungen der Pentosanbestimmung und bei Titration des gebildeten Oxymethylfurfurols 0,41% (= 0,43% als Pentosan berechnet). Werte unter dieser Grenze müssen demnach als unsicher betrachtet werden.

Die bei den einzelnen Fraktionen gefundenen Werte können den Tab. 11 und 12 im experimentellen Teil entnommen

werden. Die nächste Tab. 3 enthält eine Zusammenfassung der Ergebnisse. Dabei sind die Furfurol liefernden Bestandteile zunächst als Pentosan berechnet.

Tabelle 3

Gehalte der einzelnen Fraktionen an Furfurol liefernden Bestandteilen, berechnet als Pentosan

I = fraktionierte Fällung der Nitrate, II = fraktionierte Lösung in Cuoxam

Fraktionen $DP = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$	Furfurol liefernde Bestandteile berechnet als Pentosan % bezogen auf					
	einzelne Fraktion		unfrakt. Skelettsubst.		Gesamtpentosangehalt d. Skelettsubst.	
	I	II	I	II	I	II
< 150	34,8	68,1	12,0	17,3	50,5	70,9
150—1200	15,8	17,3	0,2	1,8	0,7	7,6
> 1200	12,3	2,7	7,5	1,3	31,7	5,2
nicht erfaßter Anteil (errechn.)	117,5	24,7	4,0	4,0	17,1	16,3
unfrakt. Skelettsubstanz			23,7 *)	24,4 *)	100,0	100,0

*) Da es sich um zwei verschiedene Ansätze von Skelettsubstanz handelt, differieren die Werte der Ausgangssubstanz etwas.

Es ergab sich demnach, daß Furfurol liefernde Bestandteile in allen Fraktionen vorliegen. In dem niedrigst-polymeren Anteil sind sie sehr stark angereichert, doch enthält diese Fraktion weder die Gesamtheit dieser Bestandteile, noch besteht sie selbst ausschließlich aus Pentosan und Uronsäuren.

Die nach den beiden Fraktioniermethoden erhaltenen Fraktionen unterscheiden sich sehr wesentlich in ihren Pentosangehalten. Ehe auf den Vergleich dieser Werte eingegangen werden kann, müssen die bei beiden Methoden eingetretenen Verluste betrachtet werden. Rechnet man die bei den einzelnen Fraktionen gefundenen Pentosanwerte auf unfraktionierte Substanz um und zieht die so erhaltene Summe von dem Gehalt der Ausgangssubstanz ab, so ergibt sich die Menge des nicht erfaßten Pentosans. Setzt man diese in Beziehung zu dem beim Fraktionieren in Verlust geratenen Anteil, so kann man dessen Pentosangehalt feststellen. Bei der fraktionierten Lösung errechnet sich auf diese Weise der Pentosangehalt des

nicht erfaßten Anteils zu 24,7%, während das unfraktionierte Produkt 24,4% aufweist. Die Übereinstimmung beider Werte zeigt, daß der bei der fraktionierten Lösung nicht erfaßte Anteil dieselbe Zusammensetzung hat wie die unfraktionierte Substanz, so daß der Verlust prozentual gleichmäßig auf alle Fraktionen verteilt werden kann. Der Pentosangehalt der einzelnen Fraktionen ändert sich daher bei Berücksichtigung des nicht erfaßten Anteils nicht. Anders liegen die Verhältnisse bei der Fraktionierung der Nitrate. Hier ergibt sich aus der Rechnung, daß der Verlust an Pentosan höher ist als der an Gesamtsubstanz. Die Ursache für die nicht quantitative Wiedererfassung des Pentosans liegt also nicht in den Substanzverlusten bei der Fraktionierung, sondern in Verlusten, die trotz der im experimentellen Teil beschriebenen Vorsichtsmaßregeln bei der der Pentosanbestimmung vorausgehenden Denitrierung eingetreten sind. Welche Fraktionen diese Verluste betreffen, kann nicht mit derselben Sicherheit wie bei der fraktionierten Lösung festgestellt werden, doch ist es wahrscheinlich, daß sie zur Hauptsache aus den niedermolekularen Anteilen stammen, die bei der Denitrierung fast vollständig in Lösung gehen.

Nach den in Tab. 3 angegebenen Daten unterscheiden sich die nach beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse dadurch, daß bei den Nitraten die niederen Fraktionen sehr viel weniger und die hohen sehr viel mehr Pentosan enthalten als bei der fraktionierten Lösung. Selbst wenn man bei den Nitraten die gesamte nicht erfaßte Pentosanmenge der niedersten Fraktion zuzählt, hat diese nur einen Pentosangehalt von 46,5% gegen 68,1% bei der fraktionierten Lösung bzw. bei den Nitraten wäre nur 67% des gesamten Pentosans in der niedersten Fraktion enthalten gegen 85% (unter Berücksichtigung der Verluste) bei der fraktionierten Lösung. Entsprechend sind die höheren Fraktionen bei den Nitraten bedeutend pentosanreicher als die aus der fraktionierten Lösung gewonnenen.

Es war nun aber noch die Frage zu prüfen, ob dieser höhere Pentosangehalt nicht vorgetäuscht sei. Bei der fraktionierten Fällung werden die schwerstlöslichen Anteile bekanntlich zuerst abgeschieden. Bei einer Fraktionierung nach der Kettenlänge sind dies die längsten Moleküle. Bei den Holz-

cellulosen liegt aber nicht nur eine polymerhomologe Reihe von Molekülen vor, die sich lediglich in der Kettenlänge unterscheiden, sondern ein Gemisch von Substanzen, die bei gleicher Kettenlänge unterschiedliche Löslichkeit zeigen können. Wie Tab. 11 im experimentellen Teil zeigt, schwankt der Stickstoffgehalt der einzelnen Fraktionen bei der nitrierten Skelettsubstanz von 8,3—13,2% und der Pentosangehalt von 9,8% bis 34,8%. Es muß also mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß mit den ersten Fraktionen nicht nur hochmolekulare Anteile ausfallen, sondern auch solche, die ihres Stickstoff- oder Pentosangehalts wegen schwer löslich sind. Bekanntlich hat E. Husemann[2]) festgestellt, daß aus isoliertem Xylan hergestellte Nitrate in Aceton unlöslich sind[15]). Tatsächlich ist auch die Acetonlösung des Nitrats aus Skelettsubstanz schwach trüb und enthält stark gequollene, unvollständig gelöste Bestandteile. Von den Fraktionen zeigt nur die erste derartige Bestandteile und beträchtliche Trübung, während bei den folgenden diese Anzeichen mangelhafter Löslichkeit sich rasch verlieren (vgl. Tab. 11). Wenn diese Erscheinungen auf die Anwesenheit von niedermolekularen Pentosanen zurückzuführen wären, die infolge ihrer Unlöslichkeit und nicht infolge ihrer Kettenlänge in der höchsten Fraktion auftreten, so müßten bei weiterer Aufteilung der ersten Fraktion diese Substanzen wieder zuerst ausfallen, d. h. die neue erste Fraktion müßte an Pentosan weiter angereichert sein und vermutlich im DP tiefer liegen. Versuche zeigten indessen, daß das nicht der Fall ist. Man erhält bei weiterer Fraktionierung der ersten Fraktion eine normale Aufteilung nach der Kettenlänge, die Pentosan- und Stickstoffgehalte sind aber praktisch gleich. Trübung und gequollene, unvollständig gelöste Anteile zeigt nur die erste der neuen Fraktionen. Die Lösungen der folgenden sind trotz des relativ hohen Pentosangehalts klar und glatt löslich. Auch die niederste Fraktion, die 34,8% Pentosan bei nur 8,3% Stickstoff enthält, ist klar und vollständig löslich. Der Vergleich dieser Fraktion mit der höchsten, die 9,8% Pentosan und 13,2% Stickstoff enthält, zeigt, daß die Höhe des Pentosan- und Stickstoffgehalts für die Löslichkeit nicht allein ausschlaggebend ist. Die Erfahrungen, die an nitrierten, isolierten Xylanen gewonnen wurden, können demnach nicht ohne weiteres

auf das native Xylan übertragen werden. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, lassen sich auch bei Skelettsubstanzen, die aus hydrolytisch behandeltem Buchenholz hergestellt wurden, hochmolekulare, pentosanreiche Fraktionen gewinnen, die klar und vollständig löslich sind. Die Pentosangehalte der hohen Fraktionen sind demnach nicht durch mitausgefüllte unlösliche, niedermolekulare Anteile bedingt, sondern es handelt sich tatsächlich um hochmolekulare, relativ pentosanreiche Bestandteile. Der Vergleich der nach den beiden Fraktioniermethoden erhaltenen Resultate führt zu dem Schluß, daß ein Teil des Pentosans an der hochmolekularen Cellulose mit Bindungen haftet, die bei der Nitrierung erhalten bleiben, beim Umfällen aus Kupferoxydammoniaklösung aber gelöst werden. In diesem Zusammenhang sei auf die zahlreichen Unterschiede hingewiesen, die zwischen nativer und umgefällter Cellulose bestehen[16]).

Um die Pentosane und Uronsäuren auch gesondert zu erfassen, wurden in den Cuoxam-Fraktionen die Uronsäuren nach der „Reversibel-Methylenblau-Methode" von O. H. Weber[17]) bestimmt[18]). Bei den niedermolekularen Bestandteilen kam der Löslichkeitsverhältnisse wegen die Methode von Tollens-Lefèvre[19]) zur Anwendung. Da bei der Destillation mit HBr nach Angaben von G. Jayme und P. Sarten[20]) auch aus Uronsäuren quantitativ Furfurol gebildet wird, wurde von der Gesamt-Furfurolmenge die den Uronsäuren entsprechende Menge abgezogen und der Rest auf Pentosan umgerechnet. Ferner wurden die Methoxylgehalte der einzelnen Fraktionen bestimmt[21]). Die Werte sind in der Tab. 12 im experimentellen Teil enthalten. Eine Zusammenfassung gibt die folgende Tab. 4.

Tabelle 4

Chemische Zusammensetzung der Fraktionen von Buchen-Skelettsubstanz

Gehalt an	Unfrakt. Skelett-substanz	Fraktionen		
		DP < 150	DP 150—1200	DP > 1200
Pentosan %	20,5	58,6	15,2	1,8
Uronsäure %	5,2	12,6	2,6	1,0
Methoxyl %	2,1	1,9	1,1	0,9
Rest-Glucan %	72,2	26,9	81,1	96,3
Summe:	100,0	100,0	15,2	100,0

Der Gehalt der einzelnen Fraktionen an Holzpolyosen nimmt demnach mit steigendem DP stetig ab. Die Differenz zwischen der Summe der Holzpolyosen und 100% besteht aus den Polymerisationsprodukten der Glucose, d. h. der Cellulose und niedermolekularen Glucanen, deren Vorkommen unter den Hemicellulosen bekannt ist[22]). Ein Überblick über die Werte in Tab. 4 zeigt, daß qualitativ kein Unterschied in der Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen besteht, wohl aber in den quantitativen Verhältnissen. Während die in den hochmolekularen Fraktionen vorkommenden Holzpolyosen nur den Charakter geringfügiger Beimengungen haben, besteht die niedermolekulare Fraktion zu fast $^3/_4$ aus solchen Holzpolyosen. Die Glucane, die das restliche Viertel dieser Fraktion ausmachen, sind die eigentlichen „Hemicellulosen", wenn man diese Bezeichnung im Sinne H. Staudingers nur für niedermolekulare Polymerisationsprodukte der Glucose gebraucht. Es dürfte aber vielleicht doch zweckmäßiger sein, der gesamten, von der hochmolekularen Cellulose deutlich abgesetzten niedermolekularen Fraktion mit DP unter 150 den Namen „Hemicellulose" zu belassen, da bisher mit dieser Bezeichnung zweifellos immer die Summe aller in dieser Fraktion vorliegenden Stoffe gemeint war. Mit der Bezeichnung „Hemicellulosen" wäre dann eine Stoffgruppe auf Grund ihres Molekulargewichts, d. h. einer physikalischen Größe zusammengefaßt. „Holzpolyosen" werden demgegenüber nach H. Staudinger die chemisch von der Cellulose abweichenden, d. h. nicht aus Glucose aufgebauten Polysaccharide genannt. Da beide Gruppen, wie Tab. 4 zeigt, sich zwar überschneiden, aber nicht identisch sind, ist die Notwendigkeit gegeben, sie auch in der Bezeichnung zu unterscheiden. Bei Zellstoffen muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß in der Fraktion der Hemicellulosen auch Abbauprodukte der hochmolekularen Cellulose auftreten. Bei den großen Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung der hoch- und niedermolekularen Anteile wird aber eine Analyse dieser Fraktion sofort zeigen, ob im Einzelfall ursprüngliche Hemicellulosen aus dem Holz oder Abbauprodukte der Cellulose vorliegen.

Es war nun weiter von Interesse, zu untersuchen, ob die in den einzelnen Fraktionen vorliegenden Holzpolyosen sich in

ihrem Aufbau unterscheiden. Dazu wurde ihr Verhalten gegen verschiedene Reagenzien geprüft.

Verhalten der einzelnen Fraktionen gegen hydrolytische Einwirkung

Es ist bekannt, daß die Pentosane hydrolytisch sehr viel rascher gespalten werden als die Cellulose. Diese Tatsache wird technisch ausgenutzt nicht nur zur Erfassung pentosanreicher Fraktionen bei der Totalhydrolyse des Holzes, sondern auch zur Gewinnung eines Ausgangsmaterials, aus dem pentosanarme Zellstoffe hergestellt werden können, durch partielle Hydrolyse des Holzes[23]). Um festzustellen, ob bei einer solchen Behandlung die Holzpolyosen in den einzelnen Fraktionen gleichmäßig reagieren, wurde Buchenholz verschieden starker Hydrolyse unterworfen und anschließend in Skelettsubstanzen überführt.

Tabelle 5

Skelettsubstanzen aus hydrolytisch vorbehandeltem Rotbuchenholz

Bez.	Holz					Skelettsubstanz		
	Behandlungs-Flüssigkeit	Dauer Stdn.	Temp. °C	Ausbeute %	Pentosan %	Ausbeute %	DP	Pentosan %
O	—	—	—	100	20,0	71,0	1050	24,4
A	Acetat-Pufferlösung p_H 3,8	1	140	92,2	15,5	69,0	1050	19,5
B	0,2% H_2SO_4	2	130	91,3	10,6	63,9	765	15,0
C	2% „	2	120	49,8	3,4	59,4	230	2,0

Durch fortschreitende Verstärkung der hydrolytischen Einwirkung konnte der Pentosangehalt der Skelettsubstanzen bis auf 2% gesenkt werden, wobei gleichzeitig ein entsprechender Abbau eintrat. Diese Skelettsubstanzen wurden fraktioniert (vgl. Tab. 11 und 12 im experimentellen Teil). Bei dem Produkt A wurde sowohl eine fraktionierte Fällung der Nitrate wie auch eine fraktionierte Lösung in Cuoxam vorgenommen. Die Resultate sind in der folgenden Tab. 6 gegenübergestellt.

Auch hierbei zeigte sich derselbe Unterschied zwischen den beiden Fraktioniermethoden wie bei der Skelettsubstanz

Tabelle 6

Fraktionierung von Skelettsubstanz aus hydrolytisch behandeltem Buchenholz (Subst. A nach Tab. 5)

I. Frakt.: Fällung der Nitrate. II. Frakt.: Lösung in Cuoxam

Fraktionen $DP = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$	Menge % bez. auf Skelettsubstanz		Furfurol liefernde Bestandteile ber. als Pentosan, % bezogen auf			
			einzelne Fraktion		Gesamtpentosangehalt d. Skelettsubst.	
	I	II	I	II	I	II
80	6,8	—	10,7	—	3,7	—
130	—	18,4	—	74,0	—	69,8
250	30,4	—	31,9	—	49,8	—
250—1100	16,8	10,1	14,4	19,0	12,4	9,8
> 1100	46,0	50,1	8,5	3,2	20,2	8,3
nicht erfaßter Anteil (errechn.)	0,0	21,4	—	—	13,9	12,1
unfrakt. Skelettsubstanz	100,0	100,0	19,5	19,5	100,0	100,0

aus unbehandeltem Buchenholz, d. h. bei dem Nitrat waren die höchsten Fraktionen pentosanreicher und die niederen pentosanärmer als bei der fraktionierten Lösung. Daß es sich bei dem Pentosangehalt der hohen Fraktionen nicht um an dieser Stelle ausgefälltes unlösliches niedermolekulares Pentosan handelt, läßt sich in diesem Fall noch deutlicher zeigen als bei dem unbehandelten Holz. Denn das Nitrat ergab eine klare Lösung, die keine nur gequollenen, mangelhaft gelösten Bestandteile enthielt. Die erste Fraktion zeigte zwar eine geringe Trübung, doch blieb diese bei weiterer Aufteilung bei der neuen ersten Fraktion, die im Pentosangehalt praktisch keinen Unterschied gegenüber den weiteren aus dieser Aufteilung gewonnenen Fraktionen zeigte. Der Pentosangehalt der höchsten Fraktionen kann demnach nicht durch niedermolekulares unlösliches Pentosan vorgetäuscht sein, vielmehr ist auch bei der Skelettsubstanz aus hydrolytisch behandeltem Buchenholz ein Teil des Pentosans an die hochmolekulare Cellulose derart gebunden, daß es beim Lösen der Substanz in Cuoxam abgespalten wird.

Die Veränderung des Mengenanteils und Pentosangehalts der einzelnen Fraktionen bei fortschreitender Hydrolyse zeigt

die folgende Tab. 7. Die Gesamtheit der Furfurol liefernden Bestandteile wurde als Pentosan berechnet, da nicht in allen Fällen die Uronsäure getrennt bestimmt wurde. Die Einzelwerte können aus Tab. 12 im experimentellen Teil entnommen werden. Der besseren Vergleichsmöglichkeit wegen sind die Angaben in Tab. 7 auf Ausgangsholz bezogen.

Tabelle 7

Einfluß verschieden starker Hydrolyse auf Gesamtsubstanz und Pentosan (Fraktionierte Lösung in Cuoxam.) Produkte O, A, B, C vgl. Tab. 5.

Fraktionen DP = $\frac{\eta_{sp}}{c \cdot 5 \cdot 10^{-4}}$	Mengenanteil, % bezogen auf Ausgangsholz				Furfurol liefernde Bestandteile ber. als Pentosan, % bezogen auf einzelne Fraktion				Furfurol liefernde Bestandteile ber. als Pentosan, % bezogen auf Gesamtpentosanmenge im Ausgangsholz			
	O	A	B	C	O	A	B	C	O	A	B	C
< 150	18,0	11,7	9,8	8,6	68,1	74,0	61,2	3,0	61,4	43,3	29,9	1,3
150—250	—	—	—	17,1	—	—	—	1,7	—	—	—	1,5
250—1200	7,6	6,4	39,3	3,3	17,3	19,0	3,6	0,0	6,6	6,1	7,0	0,0
> 1200	33,9	31,9	—	—	2,7	3,2	—	—	4,5	5,1	—	—
nicht erfaßt. Anteil	11,5	13,6	9,3	0,6	—	—	—	—	14,1	7,5	6,9	0,2
unfrakt. Skelettsubst.	71,0	63,6	58,4	29,6	24,4	19,5	15,0	2,0	86,6	62,0	43,8	3,0

Bei fortschreitender Hydrolyse verschwinden zunächst vorwiegend die niedermolekularen Anteile, während bei den hochmolekularen nur ein Abbau der Kettenlängen eintritt (vgl. Tab. 12), die Gesamtmenge der Anteile mit DP über 250 aber annähernd erhalten bleibt. Erst bei der sehr starken Einwirkung bei Produkt C werden auch große Teile der ursprünglich hochmolekularen Cellulose gelöst. Bei diesem Produkt sinkt der Pentosangehalt der höchsten Fraktionen auf den Wert 0, während bei den milder behandelten Produkten die Pentosangehalte der höchsten Fraktionen keine wesentlichen Unterschiede zeigen. Ein Vergleich der Produkte O und A zeigt ferner ein Abnehmen der Pentosanmenge in der niedersten Fraktion um etwa $^1/_3$, während in den Fraktionen über DP 250 praktisch die gleiche Menge Pentosan bezogen auf Ausgangsholz enthalten ist. Die Pentosane in den hohen und niederen Fraktionen verhalten sich demnach nicht gleichmäßig. Das

Pentosan in der Hemicellulosefraktion geht bereits weitgehend in Lösung, wenn bei dem Pentosan aus den hohen Fraktionen noch keine Veränderung zu bemerken ist. Dieses wird — wenigstens zunächst — nicht schneller hydrolysiert als die Cellulose selbst[24]). Daraus kann man auf die Konstitution dieser Pentosanfraktion schließen. An sich konnte mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß — ebenso wie im Holz neben der Cellulose niedermolekulare Glucane vorkommen — so auch hochmolekulares, d. h. einheitlich aus Pentose-Grundmolekülen aufgebautes Pentosan neben niederpolymerem vorliegt. Wäre das der Fall, so sollte bei hydrolytischem Abbau das Pentosan sehr schnell aus den hohen Fraktionen verschwinden, denn die Abbaugeschwindigkeit des Pentosans ist bedeutend größer als die der Cellulose und man kann annehmen, daß ebenso wie bei der Cellulose[25]) die Abbaukonstante unabhängig vom Polymerisationsgrad wäre. Da aber das Pentosan der hohen Fraktionen bei der Hydrolyse sehr beständig ist, so muß angenommen werden, daß es chemisch an die Cellulose gebunden, vielleicht in die Cellulosemoleküle eingebaut ist — eine Vermutung, die von verschiedenen Seiten schon seit langer Zeit öfters ausgesprochen wurde[26]). Genauere Feststellungen über die Art und Lage der Bindungen zwischen den einzelnen Bestandteilen müßten in der Weise getroffen werden, wie das von G. V. Schulz und E. Husemann[27]) bei den Carboxylgruppen der Baumwollcellulose geschehen ist.

Verhalten der einzelnen Fraktionen gegen Natronlauge und Kupferoxydammoniaklösungen

Bei der Behandlung von Buchen-Skelettsubstanz mit NaOH geht nach E. Husemann[2]) niedermolekulares Xylan von DP 150 in Lösung. Eine solche durch 10%-ige Natronlauge unter Sauerstoffausschluß von niedermolekularem Xylan befreite Skelettsubstanz wurde durch fraktionierte Lösung in Cuoxam weiter aufgeteilt (vgl. Tab. 12). In der nächsten Tab. 8 sind die Ergebnisse dieser Behandlung der Fraktionierung nur aus Cuoxam gegenübergestellt (da in beiden Fällen der Pentosangehalt des nicht erfaßten Anteils demjenigen der unfraktionierten Substanz entspricht, wurden die Verluste anteilmäßig auf die einzelnen Fraktionen umgelegt).

Tabelle 8
Fraktionierte Lösung von Skelettsubstanzen
I in NaOH und Cuoxam, II in Cuoxam

Fraktionen DP = $\frac{\eta_{sp}}{c \cdot 5 \cdot 10^{-4}}$	Menge % bezogen auf Skelettsubstanz		Furfurol liefernde Bestandteile ber. als Pentosan, % bezogen auf			
			einzelne Fraktion		Gesamtpentosangeh. der Skelettsubstanz	
	I	II	I	II	I	II
< 130	39,6	30,3	52,5	68,1	90,2	84,7
250—1100	9,0	12,8	4,5	17,3	1,7	9,1
> 1100	51,4	56,9	3,6	2,7	8,1	6,2
unfrakt. Skelettsubst.	100,0	100,0	23,3	24,4	100,0	100,0

Auch der Rückstand der Skelettsubstanz nach Behandlung mit 10%-iger Natronlauge enthält demnach noch Pentosan, bei den hohen Fraktionen sogar mehr, bei den mittleren dagegen weniger als bei der fraktionierten Lösung in Cuoxam. Vergleicht man die beiden Fraktionierungen, so zeigt sich, daß durch 10%-ige Natronlauge mengenmäßig mehr herausgelöst wird. Die so erhaltene Fraktion hat zwar einen geringeren Pentosangehalt, enthält aber einen höheren Anteil des Gesamtpentosans als die durch verdünntes Cuoxam herausgelöste niederpolymere Fraktion. Ferner unterscheiden sich beide Fraktionen im DP. Die mit Natronlauge gelöste hat einen DP von 85, die mit Cuoxam gelöste von 130. Auch die höheren Fraktionen liegen im DP bei der nur mit Cuoxam behandelten Substanz durchweg höher. Es hat den Anschein, als ob bei der Behandlung mit Natronlauge trotz des Sauerstoffausschlusses ein Abbau stattgefunden hat, durch den Glucane in die niederste Fraktion kamen, die dort die Gesamtmenge erhöhen, den Pentosangehalt aber senken. Dies könnte durch zufällige Versuchsfehler bedingt sein. Es ist aber auffällig, daß die bei der Behandlung I gefundenen DP mit 85 für den niedermolekularen Anteil und etwa 1000 für den in Alkali unlöslichen Rest mit den von H. Staudinger und E. Husemann angegebenen Werten [2) 10)] übereinstimmen, während bei der Behandlung mit Cuoxam sowohl für die nieder- wie für die hochmolekularen Anteile höhere Polymeri-

sationsgrade gefunden werden. E. Husemann hat festgestellt[28], daß bei der Extraktion des Xylans direkt aus dem Holz oder aus Skelettsubstanz, die aus mit Alkali behandeltem Holz hergestellt wurde, dieses einen DP von 150 aufweist, während das aus der Skelettsubstanz von unbehandeltem Holz extrahierte Xylan nur einen DP von 94 hatte. Auf einen Abbau durch das Chlordioxyd kann dieser Abfall des DP nicht zurückzuführen sein, da in dieser Arbeit gezeigt wurde, daß aus der Buchen-Skelettsubstanz eine Fraktion herausgeholt werden kann, die im DP etwa dem von E. Husemann für das ursprüngliche Xylan angegebenen entspricht. Es scheint eher so zu sein, daß die Skelettsubstanz bei der Behandlung mit Natronlauge gegen die Einwirkung geringster Reste von Sauerstoff viel empfindlicher ist als bei der Behandlung mit verd. Cuoxam. Bei dieser Behandlung findet nämlich praktisch kein Abbau durch Luftsauerstoff statt. Bei einer Skelettsubstanz, der die niedermolekularen Bestandteile durch Behandeln mit einer Kupferoxydammoniaklösung von 3,3 g/Liter Cu und 51 g/Liter NH_3 entzogen worden waren, wobei keinerlei Vorsichtsmaßregeln hinsichtlich Sauerstoffausschluß getroffen wurden — die Substanz wurde mit der Lösung in einer Flasche, aus der die Luft nicht verdrängt war, geschüttelt und anschließend offen abfiltriert — ergab der Rückstand einen DP von 1400, während bei einem Parallelversuch unter Sauerstoffausschluß ein DP von 1480 gefunden wurde. Der Unterschied in beiden Fällen war also nur geringfügig, auch die Ausbeuten waren praktisch gleich. Diese Unempfindlichkeit gegen Sauerstoff dürfte mit darauf zurückzuführen sein, daß die hochmolekulare Cellulose in verd. Cuoxam kaum quillt, während bekanntlich in Natronlauge sehr starke Quellung und damit eine irreversible Veränderung der hochmolekularen Cellulose eintritt. Um dies zu zeigen, wird in der nächsten Tab. 9 die Quellungsanalyse[29] zweier Zellstoffe mit unterschiedlichem Pentosangehalt in Wasser, Natronlauge und verd. Cuoxam gegenübergestellt, wobei der besseren Vergleichsmöglichkeit wegen die Werte in Wasser gleich 100% gesetzt wurden.

Die Volumenzunahme bzw. lineare Ausdehnung der aus den beiden Zellstoffen gestanzten Blättchen war demnach in verd. Cuoxam bedeutend geringer als in Natronlauge und lag

Tabelle 9

Quellungsanalyse[29]) zweier Zellstoffe unterschiedlichen Pentosangehaltes in verschiedenen Quellungsmitteln

Zellstoff A: 10,9 % Pentosan. Zellstoff B: 5,1 % Pentosan

Quellmittel	Lineare Ausdehnung in %	
	Zellstoff A	Zellstoff B
2 n-NaOH . . .	374	278
Cuoxam 3,3 g/Liter Cu 51 „ NH_3	229	145
H_2O	100	100

wesentlich näher den mit reinem Wasser erreichten Werten. Von den beiden Zellstoffen zeigte der pentosanreichere stärkere Quellung als der pentosanärmere. Während aber in Natronlauge die über die Quellung in Wasser hinausgehende Volumenzunahme bei Zellstoff A gegenüber Zellstoff B nur etwa das 1,5-fache ausmachte, betrug in verd. Cuoxam dieser Wert bei Zellstoff A das 3-fache gegenüber Zellstoff B. Daraus geht hervor, daß beim Behandeln mit verd. Cuoxam der Einfluß des Pentosangehalts relativ bedeutend stärker hervortritt als beim Tauchen in Natronlauge, da offenbar hier der über die Wasserquellung hinausgehende Quellungsbetrag der eigentlichen Cellulose viel geringer ist, wahrscheinlich sogar ganz fehlt. In allen Fällen, in denen mit der hochmolekularen Cellulose weitere Untersuchungen oder Umsetzungen vorgenommen werden sollen, dürfte demnach die Entfernung der niedermolekularen Anteile durch verd. Cuoxam derjenigen durch Natronlauge vorzuziehen sein.

Wenn auch die Versuche nach Tab. 8 ergeben hatten, daß, wie aus den Arbeiten von E. Husemann[2]) bekannt war, beim Behandeln von Buchenskelettsubstanz mit NaOH nur die Pentosane der Hemicellulosefraktion in Lösung gehen, so wurde doch noch versucht, ob sich nicht aus den isolierten höheren Fraktionen die darin enthaltenen Pentosane durch Alkali extrahieren lassen. Dazu wurden die höchsten Fraktionen der Skelettsubstanzen aus unbehandeltem und hydrolysiertem Buchenholz unter Luftausschluß mit 10 %-iger Natronlauge behandelt. In keinem Fall trat dadurch eine Verminderung des Pentosan-

gehalts ein. Schließlich wurde die höchste Fraktion einer Skelettsubstanz aus der Lösung in Cuoxam ausgefällt und nach der Wäsche ohne Zwischentrocknung mit 10%-iger Natronlauge behandelt. Dabei sank der Pentosangehalt von 2,8% auf 2,1%. Da bekannt ist, daß unter diesen Bedingungen auch relativ hochmolekulare Cellulose in Lösung geht[30]), so kann dieser Rückgang darauf zurückzuführen sein, daß kürzere, pentosanreichere Ketten gelöst wurden. Das Pentosan in den höchsten Fraktionen ist aber alkaliunlöslich. Auch dieser Befund spricht dafür, daß dieser Anteil des Pentosans chemisch mit der Cellulose verbunden ist.

Ein Teil der Holzpolyosen des Buchenholzes, und zwar etwa 15% der Gesamtmenge an diesen Cellulosebegleitstoffen kann demnach aus der Buchenholzcellulose mit den bis jetzt bekannten Mitteln ohne weitgehende Zerstörung der Cellulose nicht entfernt werden.

Experimenteller Teil

Darstellung, Analyse und Fraktionierung der Nitrate

Zur Nitrierung der Skelettsubstanzen kam nach der von H. Staudinger und R. Mohr[6]) angegebenen Vorschrift für je 10 g Substanz 1,2—1,5 kg eines Gemisches aus 40% gelber rauchender Salpetersäure (d = 1,52), 33% kryst. Phosphorsäure ($H_3PO_4 + {}^1/_2 H_2O$) und 27% Phosphorpentoxyd zur Anwendung. Nach 4-stündiger Einwirkung bei 0°C wurde die Nitriersäure abgenutscht und zunächst mit eisgekühlter 50%-iger Essigsäure, dann mit Wasser gewaschen. Die Ausbeuten betrugen 155—158%, die Stickstoffgehalte 11,0—11,4%. Diese stimmten demnach mit den für die erreichten Ausbeuten theoretisch zu errechnenden überein. Zur Bestimmung des Pentosangehalts wurden die Nitrate nach B. Rassow und E. Dörr[31]) mit alkoholischem Ammonsulfid denitriert. Dabei ging ein Teil der Pentosane in Lösung, wie die Zusammenstellung in Tab. 10 zeigt.

Tabelle 10

Pentosangehalte von Skelettsubstanz

Substanz	% Pentosan
Ausgangsskelettsubstanz . .	23,7
Nitriert, denitriert ohne Erfassung der gelösten Anteile	5,9
Desgl. mit Erfassung der gelösten Anteile	23,7

Zur Erfassung der gelösten Anteile wurde in Anlehnung an das von B. Rassow und E. Dörr[31]) beschriebene Verfahren folgendermaßen gearbeitet: Die von der denitrierten Substanz abfiltrierte Lösung wurde zur Vertreibung überschüssigen Ammoniaks unter Durchleiten von Stickstoff schwach erwärmt, dann mit Salzsäure neutralisiert und der Alkohol am Wasserbad abdestilliert. Der ausgeschiedene Schwefel wurde abfiltriert und zur Erfassung etwa mit ausgefallener Pentosane 2-mal mit 2 n-Natronlauge ausgezogen. Die Filtrate wurden vereinigt, neutralisiert und auf 75 ccm eingedampft. Diese Lösung wurde bei der Pentosanbestimmung des Rückstands anstatt Wasser zugegeben. Um nicht zu viel Flüssigkeit aufarbeiten zu müssen, wurde nur das unmittelbar ohne Nachwäsche gewinnbare Filtrat benutzt. Seine Menge wurde bestimmt. Betrug es z. B. 85% der ursprünglichen Lösung, so wurden auch von dem denitrierten Rückstand nur 85% der Auswaage zur Pentosanbestimmung verwendet. Als Einwaage wurde dann der auf Grund des Stickstoffgehalts errechnete Cellulosegehalt von 85% der zur Denitrierung angesetzten Nitrocellulose zugrunde gelegt.

Zur Fraktionierung wurden Lösungen der nitrierten Skelettsubstanzen hergestelllt, die 5 g Substanz im Liter enthielten und aus diesen die Fraktionen durch Zusatz von Wasser ausgefällt. Während der Fraktionierung standen die Lösungen im Klimaraum bei 20° C. Die letzte Fraktion wurde zwecks quantitativer Erfassung nicht durch Ausfällen mit Wasser, sondern durch Eindampfen bei etwa 50° C i. V. gewonnen. Die Resultate enthält die folgende Tab. 11.

Fraktionierte Lösung in Kupferoxydammoniak

Dazu diente folgende Apparatur:

In eine braune Pulverflasche, die für 10 g zu fraktionierende Substanz etwa 1,2—1,5 Liter Volumen haben muß, wird eine Eintauchnutsche aus VA-Material eingeführt. Die Filterfläche zeigt gegen das Innere der Flasche, das Ablaufrohr der Nutsche ist durch den die Flasche verschließenden Gummistopfen geführt und außen mit einem Glashahn verbunden. Die Filterfläche wird mit einem Filtertuch aus Glas- oder PC-Gewebe bespannt. Sie muß den Hals der Flasche möglichst vollständig ausfüllen und darf keinesfalls aus dem Hals in das Flascheninnere hervorragen, damit beim Umstülpen der Flasche die gesamte darin befindliche Lösung durch das Filter abgezogen werden kann. Durch Stopfen und Nutsche ist ein Glasrohr bis auf den Boden der Flasche durchgeführt. Es dient zum Füllen mit gereinigtem Stickstoff, sowie zum Einführen der Lösungsmittel. Dazu ist es außerhalb der Flasche zunächst mit einem Glashahn und dann mit einer Verzweigung versehen. Diese wird mit einem Glasrohr verbunden, das zum Einsaugen der Lösungsmittel dient, ferner mit einer Leitung, die abwechselnd evakuiert und mit gereinigtem Stickstoff[32]) gefüllt werden kann. Außerdem ist ein auf der Filterfläche entlang zu führender, von außen beweglicher Schaber angebracht, der bei schwieriger Filtration

Tabelle 11

Fraktionierte Fällung von nitrierten Skelettsubstanzen

Skelettsubst. aus	Frakt. Nr.	Menge %	$\eta_{sp}/c \cdot 11 \cdot 10^{-4}$	N_2 %	Furfurol liefernde Subst. ber. als Pentosan, % bez. auf Cellulose	Aussehen der 1%-igen Acetonlösung: Gehalt an gequoll., unvollst. gel. Bestandteil.	Aussehen der 1%-igen Acetonlösung: Klarheit
unbeh. Buchenholz (mit Benzol extrahiert)	unfr.	100,0	1190	11,0	23,7	gering	schwache Trübung
	1	38,7	2000	13,2	9,8	„	strk. Tr.
	2	15,7	1300	13,2	16,9	nicht vorh.	schw. Tr.
	3	6,8	1300	13,1	15,8	„	„ „
	4	1,0	1000				klar
	5	34,4	110	8,3	34,8	„	„
		96,6					
hydrolys. Buchenholz (A nach Tab. 5)	unfr.	100,0	1100	11,4	19,5	nicht vorh.	klar
	1	29,4	2000	13,2	5,1	„	schw. Tr.
	2	9,0	1710	13,2	11,8	„	klar
	3	7,6	1475	13,1	18,1	„	„
	4	5,2	1150				
	5	11,6	940	12,6	12,9	„	„
	6	30,4	250	8,8	31,9	„	„
	7	6,8	80		10,7	„	„
		100,0					

ein Freimachen der Filterfläche erlaubt. Sowohl Glasrohr wie Schaber müssen absolut dicht durch den Gummistopfen und die Nutsche durchgeführt werden.

Die Fraktionierung geht folgendermaßen von statten:

Der zu fraktionierende Stoff wird zusammen mit etwas blankem Kupferdraht (zur Bindung von Sauerstoffresten) in die Flasche gegeben. Durch abwechselndes Evakuieren und Füllen mit gereinigtem Stickstoff wird der Sauerstoff entfernt. In die evakuierte Flasche wird dann durch das an die Verzweigung angeschlossene Glasrohr (das vorher mit gereinigtem Stickstoff durchgespült wird) das Lösungsmittel eingesaugt. Um beim anschließenden Schütteln ein Eindringen von Luft möglichst vollständig auszuschalten, wird in der Flasche ein Überdruck von einigen cm Hg hergestellt. Hierauf wird nach Schließen des Glashahnes am Einführungsrohr die Verbindung zwischen diesem und dem Verzweigungsstück gelöst und die Flasche auf einer Schüttelmaschine befestigt. Nachdem $1^1/_2$—2 Stunden geschüttelt wurde, beginnt das Abfiltrieren der im ersten Lösungsmittel gelösten Anteile. Dazu wird die Flasche mit dem Hals nach unten an einem Stativ befestigt und der Ablauf der Nutsche hinter dem dort befindlichen Glashahn mit einem Glasrohr verbunden, das auf den Boden einer Saugflasche reicht, in der sich das

Tabelle 12

Fraktionierte Lösung von Skelettsubstanzen in Cuoxam

Skelettsubstanz	Fraktion Nr.	Lösungsmittel g/Liter Cu	Lösungsmittel g/Liter NH_3	Menge %	DP = $\frac{\eta_{sp}}{c \cdot 5 \cdot 10^{-4}}$	Furfurol liefernde Subst. ber. als Pentosan in %	*) Uronsäure $C_6H_8O_6$ %	*) OCH_3 %
unbeh. Buchenholz mit Benzol extrahiert)	unfr.	—	—	100,0	1050	24,4	5,2	2,1
	1	3,0	46	25,4	130	68,1	12,6	1,9
	2	3,3	51	5,5	375	29,6	4,1	1,3
	3	3,5	60	5,2	920	4,0	1,1	0,9
	4	3,7	70	7,3	1210	3,8	1,3	0,7
	5	3,8	75	20,1	1400	2,8		
	6	—	—	20,3	1730	2,1	0,7	1,1
				83,8				
hydrolys. Buchenholz (A nach Tab. 5)	unfr.	—	—	100,0	1050	19,5	2,1	2,1
	1	3,0	46	18,4	130	74,0	—	1,9
	2	3,3	51	10,1	685	19,0	—	—
	3	3,8	75	16,2	1250	4,0	—	—
	4	—	—	33,9	1500	2,9	0,3	1,3
				78,6				
hydrolys. Buchenholz (B nach Tab. 5)	unfr.	—	—	100,0	765	15,0	1,2	1,1
	1	3,0	46	16,7	127	61,2	—	1,4
	2	3,3	51	11,8	435	10,8	—	—
	3	3,5	60	4,5	480	5,7	—	—
	4	4,0	90	17,7	560	0,7	—	—
	5	4,2	100	5,4	950	2,8	—	—
	6	—	—	27,9	1160	2,5	0,2	0,8
				84,0				
hydrolys. Buchenholz (C nach Tab. 5)	unfr.	—	—	100,0	230	2,0	0,5	0,8
	1	3,3	51	12,8	85	4,6	—	2,0
	2	3,5	60	16,3	132	1,8	—	—
	3	3,7	70	41,6	200	1,7	—	—
	4	3,9	80	16,0	230		—	—
	5	4,0	90	5,8	345	0,0	—	—
	6	—	—	5,4	475	0,0	—	0,6
				97,9				
unbeh. Buchenholz (mit Benzol extrahiert)	unfr.	—	—	100,0	1035	23,3	—	—
	1	10 %-ige NaOH		36,7	83	52,5	—	—
	2	3,3	51	0,8	270		—	—
	3	4,0	100	1,6	315	4,5	—	—
	4	4,2	120	6,0	400		—	—
	5	—	—	47,7	1120	3,6	—	—
				92,8				

*) Ein Strich in diesen Spalten bedeutet, daß die betr. Bestimmungen nicht ausgeführt wurden.

Ausfällmittel befindet. Diese Saugflasche sowie ihre Verbindung zu der Fraktionierflasche wird mit gereinigtem Stickstoff gefüllt. Das Einleitungsrohr der Fraktionierflasche wird dann mit der Stickstoffdruck- und die Saugflasche mit der Vakuumleitung verbunden. Nach Öffnen des Ablaufhahnes der Nutsche beginnt die Filtration. Die Ausfall-lösung gerät dabei von selbst in starke Bewegung, so daß sich ein Schütteln oder dergleichen erübrigt. Sollte die filtrierte Lösung nicht klar sein, so ist es zweckmäßig, die Flasche mit dem Filter nach unten längere Zeit hängen zu lassen. Nach längstens 1—1½ Tagen wurden dann stets klare Filtrate erzielt. Geht die Filtration sehr langsam von statten, so ist es vorteilhaft, die Flasche an einem drehbaren Stativ derartig schräg aufzuhängen, daß das Filter stets nur gerade bedeckt ist sowie die Filterfläche mit dem Schaber ab und zu vom ungelösten Stoff freizumachen. Die Filtration wird so lange fortgesetzt, bis keine Lösung mehr abläuft. In die Flasche wird dann das Lösungsmittel nächsthöherer Konzentration eingesaugt und die Verbindung zwischen Nutsche und Saugflasche gelöst, worauf alle Operationen sinngemäß wiederholt werden.

Als Lösungsmittel dienen Kupferoxydammoniaklösungen, die aus einer Stammlösung von 13 g/Liter Cu und 200 g/Liter NH_3 durch Verdünnen mit Wasser oder verd. Ammoniak hergestellt werden können. Es kommen Konzentrationen von 3,0 g/Liter Cu und 46 g/Liter NH_3 an in Betracht. Für 10 g Substanz wird 1 Liter Lösungsmittel angewandt. Als Fällungsmittel dient für die niedermolekularen Anteile ein Gemisch aus verd. Essigsäure und Eis, wobei die Vorlage auch von außen gekühlt wird. Die Essigsäuremenge muß so bemessen sein, daß sie gerade zur Neutralisation ausreicht. Durch Zusatz von Aceton oder Methanol fallen dann auch die niedrigstpolymeren Anteile aus. Die höheren Fraktionen werden in der von H. Staudinger und B. Ritzenthaler[32] angegebenen Weise mit Seignettesalzlösung ausgefällt. Die letzte Fraktion kann als Rückstand gewonnen werden, indem Seignettesalzlösung direkt in die Fraktionierflasche eingesaugt wird oder sie wird in konz. Cuoxam gelöst und anschließend ausgefällt.

Die vorstehende Tab. 12 gibt eine Übersicht über die so durchgeführten Fraktionierungen.

Literatur

1. H. Staudinger u. F. Reineke, Holz als Roh- u. Werkstoff **2**, 321 (1939).
2. E. Husemann, J. prakt. Chem. [2] **155**, 13 (1940), ferner in Röhrs, Staudinger u. Vieweg, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe, Bd. II, München-Berlin 1942. S. 75 ff.
3. Vgl. z. B. C. G. Schwalbe, Angew. Chem. **31**, 50 (1918); E. Schmidt u. Mitarb., Cellulosechemie **11**, 60 (1930); R. Runkel u. G. Lange, Cellulosechemie **12**, 185 (1931), ferner E. Hägglund, Holzchemie. Leipzig 1939, S. 105 ff.

4. H. Staudinger u. E. Husemann, Naturwiss. **29**, 535 (1941).
5. E. Schmidt u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2353 (1937); Cellulosechemie **12**, 206 (1931); vgl. ferner H. Staudinger, E. Dreher u. J. Jurisch, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2505 (1937).
6. H. Staudinger u. R. Mohr, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2296 (1937).
7. Arbeitsvorschrift vgl. bei G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32**, 41 (1936).
8. H. Staudinger u. A. W. Sohn, Ber. dtsch. chem. Ges. **72**, 1709 (1939); J. prakt. Chem. [2] **155**, 177 (1940).
8a. Die kürzlich von A. af Ekenstam, Svensk Papperstidning 1942, 81 beschriebene fraktionierte Lösung von Zellstoffen in Phosphorsäure verschiedener Konzentration erschien für den vorliegenden Zweck wenig brauchbar, da sie — wenigstens in der beschriebenen Form — nicht die Gewinnung der einzelnen Fraktionen in Substanz erlaubt, auch sind bei den großen Unterschieden in der Geschwindigkeit des hydrolytischen Abbaus der einzelnen Komponenten der Skelettsubstanz Komplikationen zu erwarten.
9. R. Neumann, R. Obogi u. S. Rogowin, Cellulosechemie **17**, 89 (1936); W. Kumichel, Papierfabrikant **36**, 497 (1938); M. Staudinger, Holz als Roh- und Werkstoff **5**, 195 (1942).
9a. Lediglich bei den niedersten Fraktionen kann auch ohne Sauerstoff-Ausschluß gearbeitet werden, worauf später noch näher eingegangen wird.
10. H. Staudinger u. E. Husemann, Holz als Roh- und Werkstoff **4**, 343 (1941).
11. Andeutungen über einen derartigen Aufbau der Holzcellulose ergaben sich bereits aus den Untersuchungen in der Ultrazentrifuge von A. J. Stamm, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3062 (1930); vgl. auch Norman, Biochemistry of Cellulose usw. Oxford 1937, S. 29.
12. E. Schmidt, Y. C. Tang u. W. Jandebeur, Cellulosechemie **12**, 211 (1931).
13. G. Jayme u. P. Schorning, Papierfabrikant **36**, 235 (1938); **38**, 69 (1940); K. Storch u. O. Müller, Cellulosechemie **19**, 24 (1941).
14. G. Jayme u. P. Sarten, Naturwiss. **28**, 822 (1940); Biochem. Z. **308**, 109 (1941); **310**, 1 (1941); **312**, 78 (1942).
15. Demgegenüber fanden B. Rassow u. E. Dörr normale Löslichkeit bei Nitroxylan, J. prakt. Chem. [2] **108**, 181 (1924).
16. H. Staudinger, z. B. Cellulosechemie **20**, 11 (1942).
17. O. H. Weber, J. prakt. Chem. [2] **158**, 33 (1941); E. Husemann, u. O. H. Weber, J. prakt. Chem. [2] **159**, 334 (1942).
18. Für die Ausführung dieser Analysen ist Verf. Herrn Dipl.-Ing. A. Herrmann zu Dank verpflichtet.
19. K. U. Lefèvre u. B. Tollens, Ber. dtsch. chem. Ges. **40**, 4513 (1907); O. Wurz u. Swoboda, Papierfabrikant **38**, 299 (1940).
20. G. Jayme u. P. Sarten, Naturwiss. **28**, 822 (1940).
21. F. Vieböck u. A. Schwappach, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2818 (1930).

22. E. Hägglund u. B. Proffe, Wbl. Papierfabrikat. Sonder-Nr. 1933, S. 17; E. Hägglund, Holzchemie, Leipzig 1939, S. 111 f., 119 ff.
23. Literaturzusammenstellung vgl. bei R. Runkel, Papierfabrikant 40, 49 (1942).
24. Es handelt sich dabei um die sog. schwerhydrolysierbaren Anteile des Pentosans, deren Vorliegen wiederholt festgestellt wurde. Vgl. z. B. C. G. Schwalbe, Angew. Chem. **31**, 58 (1918); **36**, 173 (1923); ferner E. Hägglund, Holzchemie, Leipzig 1939, S. 121.
25. G. V. Schulz u. H. J. Löhmann, J. prakt. Chem. [2] **157**, 238 (1941).
26. z. B. C. G. Schwalbe, vgl. Anm. 24, O. L. Sponsler u. W. H. Dore, Cellulosechemie **11**, 196 (1930).
27. G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **52**, 23 (1942).
28. E. Husemann in Röhrs, Staudinger u. Vieweg, Fortschritte der Chemie, Physik und Technik der makromolekularen Stoffe Bd. II, München-Berlin 1942, S. 82, Taf. 5.
29. Nach Merkblatt Nr. 10 der Faserstoff-Analysenkommission (FAK) des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure.
30. H. Staudinger u. J. Jurisch, Kunstseide u. Zellwolle **21**, 6 (1939).
31. B. Rassow u. E. Dörr, J. prakt. Chem. [2] **108**, 169 (1924).
32. Stickstoffreinigung durch Waschen mit $CrCl_2$-Lösung, vgl. H. Staudinger u. B. Ritzenthaler, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1227 (1935).

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg/Pr.

Pyrogene Kohlenwasserstoffsynthesen im Abschreckrohr, III

Von **Robert Schwarz**

Nach Versuchen von Dietrich Pflugmacher und Margot Ruhnke

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 31. August 1942)

In der ersten Mitteilung[1]) über diesen Gegenstand haben wir eine als „Abschreckrohr" bezeichnete Apparatur beschrieben, mit deren Hilfe u. a. die pyrogene Reaktion des Acetylens untersucht und eine Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe dargestellt wurde. Es ergab sich hierbei, daß Menge und Zusammensetzung des Kondensats sich nicht wesentlich von dem von früheren Autoren (Berthelot, R. Meyer u. a.) bei ähnlichen pyrogenen Synthesen in einfachen glühenden Röhren erhaltenen „Acetylenteer" unterschied. Immerhin konnte bereits damals ein Einfluß von Strömungsgeschwindigkeit und Fremdgas auf die Ausbeute an hoch und niedrig siedenden Anteilen erkannt werden. Dies Ergebnis war der Anlaß, den Einfluß verschiedener Versuchsbedingungen genauer zu verfolgen und, wenn möglich, eine Lenkung der Reaktion im Sinne der Erhöhung der Ausbeute an besonders wertvollen Bestandteilen zu versuchen. Es hat sich gezeigt, daß dieses Ziel erreichbar ist, daß insbesondere Katalysatoren im Stande sind, die Acetylenkondensation zu beeinflussen, in eine bestimmte Richtung zu führen und die Entstehung beachtlicher Mengen solcher Kohlenwasserstoffe zu bewirken, die sonst nur in geringer oder verschwindender Menge auftreten.

[1]) R. Schwarz u. D. Pflugmacher, J. prakt. Chem. [2] **156**, 205 (1940); 2. Mitt. J. prakt. Chem. [2] **158**, 1 (1941).

1. Der Einfluß von Temperatur, Fremdgas, Druck und Strömungsgeschwindigkeit

Über diese Variablen kann in aller Kürze folgendes berichtet werden: Die pyrogene Bildung von Kohlenwasserstoffen aus Acetylen ist an das Temperaturgebiet von 550—1000° gebunden. Unterhalb 500° tritt überhaupt keine Reaktion ein, oberhalb 1050° zersetzt sich das Acetylen unter Rußbildung quantitativ. Das Optimum für die Bildung von Benzol und anderen zwischen 80 und 150° liegenden Kohlenwasserstoffen (Leichtöl) liegt bei 690—750°. Oberhalb 800° entstehen viel Naphthalin und höhere Kohlenwasserstoffe (Mittel- und Schweröl). Für die weiter unten beschriebenen Versuche wurde stets die für die Ausbildung des Leichtöls günstige Temperatur von 750° angewendet.

Der Zusatz eines indifferenten Fremdgases wie Kohlendioxyd oder Wasserstoff wirkt sich ebenfalls im Sinne der bevorzugten Bildung von Leichtöl aus und erhöht auch bei der Temperatur von 750° dessen Ausbeute beträchtlich. Als Beleg hierfür seien folgende Zahlen angegeben: Bei gleicher Temperatur und gleicher Strömungsgeschwindigkeit besteht das Kondensat bei unverdünntem Acetylen aus 11% Leichtöl und 89% Mittelöl, bei Verdünnung mit Kohlendioxyd im Verhältnis 1:1 aus 40% Leichtöl und 60% Mittelöl. Die Erscheinung läßt sich so verstehen, daß im unverdünnten Gase der Zusammenstoß der reaktionsfähigen Moleküle sehr viel häufiger ist und daher die Bildung komplizierterer höherer Kohlenwasserstoffe begünstigt wird. In verd. Gase werden die primären Reaktionsprodukte durch Kondensation an der kalten Wand schnell den Folgereaktionen entzogen.

Wenn diese Deutung richtig ist, so muß unter stark vermindertem Druck die Ausbeute an Kondensat überhaupt und speziell die an höheren Kohlenwasserstoffen stark zurückgehen. Ein dahingehender Versuch, bei dem das Acetylen der pyrogenen Reaktion unter dem Druck von etwa 60 mm Hg unterworfen wurde, gab in der Tat das erwartete Ergebnis und damit eine Bestätigung der Theorie. Es wurden bei ihm nämlich nur 3,7% Kondensat erhalten, und in diesem war das

Verhältnis von Leichtöl zu Mittelöl nach 78:6% verschoben (Versuch Nr. 3 der Tab. 1).

Was die Strömungsgeschwindigkeit betrifft, so wurde unter den bei uns vorliegenden apparativen Bedingungen das Optimum bei einer Geschwindigkeit von 4 Liter/Stunde ermittelt.

2. Der Einfluß von Katalysatoren

Will man in dem Abschreckrohr mit Katalysatoren arbeiten, so ergeben sich folgende Möglichkeiten: Man kann entweder den Silitheizstab mit einem Fremdmaterial umgeben und auf diese Weise die heiße, aus Siliciumcarbid bestehende Reaktionsfläche gegen eine solche aus einem anderen Material austauschen, oder aber den Raum zwischen dem Silitstab und der gekühlten Wand mit einer Trägermasse ausfüllen. Das erste Verfahren wurde dadurch zu verwirklichen versucht, daß man den Silitstab mit einer Asbestschnur umwickelte, die mit dem Katalysator überzogen war. Es zeigte sich jedoch, daß die stark reduzierende Wirkung des heißen Silitstabes sowohl den Asbest als auch den Katalysator zersetzte und unbrauchbar machte. Es blieb noch die Möglichkeit, den Silitstab mit einem Rohr aus einem nichtleitenden feuerbeständigen Material gasdicht zu umgeben und so eine neuartige Heizfläche zu schaffen, die Katalysatorwirkung besitzen konnte. Wir haben diesen Fall durch Verwendung eines Rohres aus gesinterter Tonerde verwirklicht. Über die Zusammensetzung des hierbei erhaltenen Reaktionsproduktes unterrichtet die nachstehende Tab. 1 (Versuch 9).

Als günstige Lösung erwies sich schließlich die Ausfüllung des Reaktionsraumes mit Bimsstein als Katalysatorträger. Abgesehen von der Wandwirkung bedingt naturgemäß das Einbringen eines solchen Füllstoffes auch eine Veränderung der allgemeinen Versuchsbedingungen insofern, als jetzt wegen der Wärmeleitung des Füllkörpers ein geringeres Temperaturgefälle im Gasraum besteht und der Effekt des Abschreckens geringer wird. Es zeigte sich aber, daß trotzdem schon die reine Trägersubstanz einen günstigen Einfluß in bezug auf die Leichtölausbeute bewirkte. Selbstverständlich war hierbei zu berücksichtigen, daß im Bimsstein eine nicht unbedeutende Menge an hochsiedenden Anteilen adsorptiv festgehalten wurde. Dieser

Anteil konnte aber, um Vergleichszahlen zu erhalten, nach Beendigung des Versuchs mit Äther extrahiert und bestimmt werden. Hierbei zeigte sich, daß in der Tat die Anwesenheit des Bimssteins den prozentualen Anteil an Leichtöl im Vergleich zu den hochsiedenden Kohlenwasserstoffen begünstigt. Gleichzeitig wurde beobachtet, daß die Styrolausbeute bei Füllung des Rohres mit Bimsstein anstieg, und zwar von rund 1 auf 4%. Die Zahlen für derartige Versuche ergeben sich aus Tab. 1 (Versuche 4, 5, 7, 8).

Es wurde nun auf den Bimsstein als Träger eine größere Zahl der verschiedenartigsten Stoffe aufgetragen und deren Wirkung verfolgt. Folgende Katalysatoren kamen zur Anwendung: Kaliumcarbonat, die Carbonate der Erdalkalien, Zinkcarbonat, Zink- und Bariumcarbonat gemischt, Aluminiumoxyd, Vanadinoxyd, Zinkoxyd-Chromoxyd-Gemisch und Bariumcarbonat-Chromoxyd-Gemisch.

Die verschiedenen Katalysatoren zeigen eine durchaus differenzierte Wirkung; die mit ihnen erzielten Ergebnisse sind im allgemeinen gut reproduzierbar. In welcher Weise Menge und Zusammensetzung des Acetylenteers katalytisch beeinflußbar ist, ergibt sich aus der Tab. 1. Man sieht, daß sich die sehr geringe Toluol- und Styrolausbeute des Normalversuchs (ohne Katalysator) ganz beträchtlich, und zwar optimal auf das 4-fache bzw. 7-fache steigern läßt. Verglichen an den Resultaten der älteren Autoren ist durch diese Versuche mit ihren hohen Ausbeutezahlen die Acetylenkondensation als Darstellungsmethode bestimmter aromatischer Kohlenwasserstoffe in ein neues Stadium eingetreten.

3. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte

Bei unseren ersten Versuchen war, ebenso bei denen früherer Autoren, festgestellt worden, daß in den niedriger siedenden Anteilen des Acetylenteers in der Hauptsache Benzol, daneben in recht bescheidener Menge Toluol, Styrol und Xylole vorhanden sind. Die katalytisch beeinflußte Kondensation führt, wie schon gesagt, zu einer erheblichen Steigerung der Ausbeute an Toluol und Styrol. Diese erreicht in den Versuchen mit Al_2O_3, K_2CO_3, $BaCO_3$ und V_2O_5 als Kontaktsubstanzen Werte von 10% Toluol und 7% Styrol. Auch das

Xylol ist jetzt reichlicher vorhanden (2,5%) und läßt sich im Gegensatz zu unseren ersten Versuchen bequem isolieren. Neu aufgefunden wurde auch Inden (in einer Menge von 3,4% bei Versuch 19) und Mesitylen (3,3% bei Versuch 18).

Daneben haben wir aber erstmalig auch aliphatische ungesättigte Verbindungen fassen können. Bei der fraktionierten Destillation der hinteren (tief gekühlten) Fallen fielen niedrig siedende Fraktionen vom Sdp. 20—25° und 36—40° auf. Ihre Charakterisierung erfolgte durch Dampfdichtebestimmung und Analyse der Brom-Additionsprodukte, wobei sich ergab, daß es sich um Methyl-Allen ($CH_3 \cdot CH{:}C{:}CH_2$, Sdp. 19°) und Isopren (Sdp. 36—37°) handelte. Da uns daran lag, auch in der Benzolfraktion aliphatische Verbindungen festzustellen, die Isolierung aber wegen ihrer geringen Menge neben der großen Menge Benzol bei nahe beieinander liegenden Siedepunkten nicht gelingen konnte, wurde eine Untersuchung mit Hilfe des Ramanspektrums herangezogen. Herr J. Goubeau-Göttingen hat sich freundlicherweise der Mühe unterzogen, einige Proben ramanspektralanalytisch zu untersuchen[1]). Dabei haben sich folgende interessante Resultate ergeben:

In einer 60—100°-Fraktion des Versuchs 9 (hier war der Silitstab mit einem Rohr aus gesinterter Tonerde umgeben) fand sich neben Benzol als Hauptbestandteil noch eine Substanz in einer Menge von schätzungsweise 1—5% mit den charakteristischen Linien 1407 und 1626 cm^{-1}, die für eine ungesättigte Verbindung mit endständiger Doppelbindung sprechen. Aus der Höhe der Doppelbindungslinie 1626 cm^{-1} kann nach Goubeau geschlossen werden, daß es sich um konjugierte Doppelbindungen handelt. Da Styrol nicht in Frage kommt und auch Butadien und Isopren wegen des Fehlens ihrer bekannten Spektren ausscheiden, liegt die Wahrscheinlichkeit nahe, daß es sich um 2,3-Dimethyl-Butadien handelt, auf das einige Linien passen. Mit dem Sdp. 69,5° C gehört dieser Kohlenwasserstoff in diese Fraktion. Seine eindeutige Identifizierung kann allerdings nach dem derzeitigen Stand unserer Kenntnisse von den Spektren der Diene nicht behauptet werden. Es ist möglich, daß auch das Hexatrien (vgl. 1. Mitteilung

[1]) Herrn Prof. Goubeau sei auch an dieser Stelle bestens für seine Bemühungen gedankt.

S. 217) ähnliche Linien besitzt. Mit Sicherheit kann nur das Vorliegen einer ungesättigten aliphatischen Verbindung mit konjugierten endständigen Doppelbindungen ausgesprochen werden. Bei einer Probe des Versuchs 14, die bei einer fraktionierten Vakuumdestillation bei 10 mm Druck bei 51—70° überging, und im wesentlichen Styrol enthielt, wurden einige merkwürdige Linien bei 1111 und 1550 cm^{-1} festgestellt, die sich nicht durch bekannte Spektren identifizieren ließen. Aus theoretischen Überlegungen heraus vermutete Goubeau, daß es sich um m-Divinylbenzol handle. Es wurde daraufhin das Spektrum von p- und m-Divinylbenzol aufgenommen und das Ergebnis mit denen der genannten Proben verglichen[1]). Hierbei zeigte sich in der Tat die Anwesenheit von geringen Mengen m-Divinylbenzol neben Inden, das den Hauptbestandteil dieser Fraktion ausmachte.

Wesentlich war die Feststellung mit Hilfe der Raman-Spektralanalyse, daß in allen in Frage kommenden Fraktionen die Abwesenheit von Substanzen mit 3-facher Bindung erwiesen werden konnte. Diese Erkenntnis ist deshalb wertvoll, weil sie eine Reaktion des Acetylens mit dem Kohlendioxyd nach $C_2H_2 + CO_2 \rightarrow CH{:}C \cdot COOH$ und auch nach $C_2H_2 + 2\,CO_2 \rightarrow COOH \cdot C{:}C \cdot COOH$, also die Bildung von Propiolsäure und Acetylendicarbonsäure ausgeschlossen werden konnte. Da das Natriumacetylid CH:CNa nach Skosarewsky[2]) mit CO_2 unter Bildung von propiolsaurem Natrium reagiert, hätte wohl insbesondere bei Anwesenheit geeigneter Katalysatoren auch die freie Säure aus Acetylen und Kohlendioxyd entstehen können. Diese Reaktion läuft aber, wie sich auf Grund der ramanspektrographischen Untersuchungen sagen läßt, nicht ab.

Die nachstehende Tab. 1 unterrichtet in gedrängter Kürze über unsere Ergebnisse, sie gibt über Art und Menge der Reaktionsprodukte des Acetylens bei der pyrogenen Umsetzung im Abschreckrohr unter verschiedenen Bedingungen Aufschluß. Die in den Spalten 4—9 angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf die erhaltene Menge an Gesamtkondensat. Die Gesamtausbeute in Spalte 3 ist auf das eingesetzte Acetylen berechnet.

[1]) Für die Überlassung einer Probe Divinylbenzol bin ich Herrn Prof. H. Staudinger-Freiburg zu Dank verpflichtet.

[2]) C. **1904**, II, 1025.

Tabelle 1

Tabelle 1

Nr.	Versuchsbedingung	Gesamtausbeute %	Benzol %	Toluol %	Xylol %	Styrol %	Mittel- u. Schweröl %	Sonstige Reaktionsprodukte %
1	C_2H_2 allein 4 l/h	61,8	10	0,6	—	—	89,0	—
2	$C_2H_2 + H_2$ 4 l/h	50,5	36	—	—	1	63,0	—
3	C_2H_2; p = 60 mm Hg, 4 l/h .	3,7	74		4		6,0	—
4	$C_2H_2 + CO_2$ 4 l/h	42,2	37,0	2,5	0,7	0,7	59,0	—
5	$C_2H_2 + CO_2$ 4 l/h	43,7	40,4	2,3	1,0	1,4	52,3	—
6	$C_2H_2 + CO_2$ 12 l/h	34,0	36		0,5		63,5	—
7	$C_2H_2 + CO_2$, Bimstein 4 l/h	27,0	57,5	2,5	2,0	4,0	34,0	—
8	desgl.	24,5	51,5	2,4	1,0	3,6	41,0	—
9	$C_2H_2 + CO_2$; Sintertonerde .	15,0	50,3	—	—	1,3	46,2	—
10	$C_2H_2 + CO_2$; Al_2O_3	28,5	62,2	5,9	1,4	5,5	16,8	Methyl-Allen 1,3 Mesitylen 1,2 Isopren 0,9 Inden 2,5
11	$C_2H_2 + CO_2$; K_2CO_3	35,4	66,1	5,3	1,7	4,2	19,6	—
12	desgl.	25,5	65,0	5,1	1,2	5,1	15,8	Methyl-Allen 0,7 Mesitylen 2,5 Isopren 1,2 Inden 2,8
13	$C_2H_2 + CO_2$; $ZnCO_3$ . . .	6,9	73,0	3,8	—	—	13,0	—
14	$C_2H_2 + CO_2$; $ZnCO_3 + BaCO_3$	19,1	67	4,6	1,7	6,8	19,9	—
15	$C_2H_2 + CO_2$; $BaCO_3$	13,5	66,6	10,0	2,5	5,0	15,2	—
16	$C_2H_2 + CO_2$; $BaCO_3 + Cr_2O_3$	10,0	68,1	3,1	0,7	3,1	20,7	—
17	$C_2H_2 + CO_2$; $Cr_2O_3 + ZnO$.	18,0	51,3	5,5	2,7	3,5	26,4	Methyl-Allen 2,7 Mesitylen 1,7 Isopren 0,6 Inden 4,0
18	$C_2H_2 + CO_2$; V_2O_5	23,8	67,6	6,4	1,4	6,7	8,9	Methyl-Allen 0,7 Mesitylen 3,3 Isopren 0,5 Inden 0,5
19	$C_2H_2 + CO_2$; V_2O_5	26,4	66,2	7,9	2,0	6,8	9,1	Methyl-Allen 1,8 Mesitylen 1,2 Isopren 1,2 Inden 3,4
20	C_2H_2 allein; V_2O_5	38,5	52,5	5,2	1,7	3,9	30,1	Methyl-Allen 1,0 Mesitylen 0,5 Isopren 0,7 Inden 1,4

4. Beschreibung der Versuche

Das in der ersten Abhandlung beschriebene Abschreckrohr hat sich weiter gut bewährt. Wir haben es aber durch eine Ausführung in Quarzglas weiter entwickelt, weil dieses

Abb. 1

Material die Möglichkeit eines Einblicks in den Reaktionsraum bietet und es gestattet, die Verschlüsse des Rohres mit Schliffkappen durchzuführen, so daß umständliche Dichtungen in Fortfall kommen und die Wartung bequemer wird. Das Abschreckrohr aus Quarzglas ist in Abb. 1 wiedergegeben. Aus ihr wird ohne weitere Beschreibung Ausführung und Arbeitsweise verständlich. Es bedeutet *Si* den Silitheizstab, *Z* die Strom-

zuführung aus V2A-Stahl, *Th* das Thermoelementschutzrohr[1]), W_1 und W_2 Wasserzu- und abflußstutzen, *E* Einleitungsrohr für das Gasgemisch, R_1, R_2 Abflußrohre des Reaktionsproduktes.

Die ebenfalls schon früher geschilderte Apparatur zur Dampfdichtebestimmung hat eine wesentliche Vervollkommnung erfahren. Die Genauigkeit der Ablesung wurde durch Einbau eines Differentialmanometers nach Huygens mit Brom-Naphthalin über Quecksilber und durch Verwendung von Quecksilberventilen nach Stock an Stelle von Glashähnen

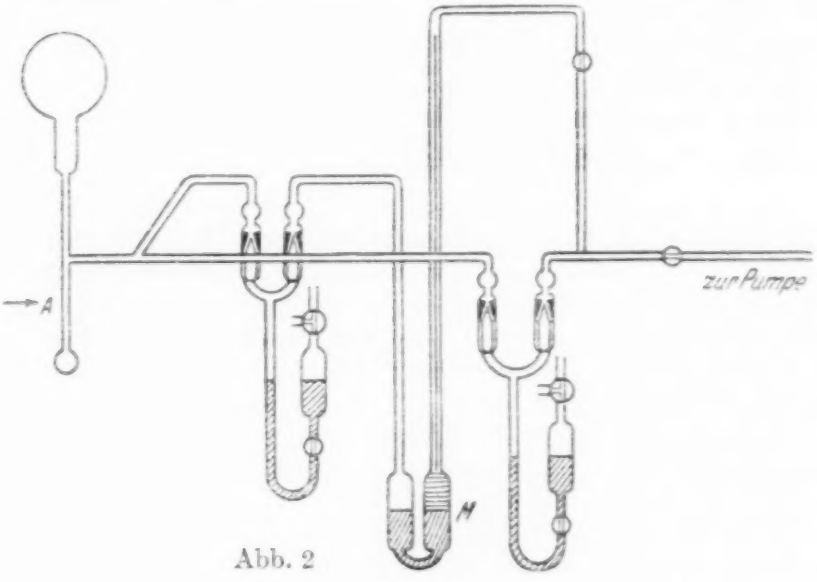


Abb. 2

mit Fettschmierung verbessert. Die Apparatur in ihrer jetzigen Gestalt ist in Abb. 2 dargestellt. Bei *A* wird das Kölbchen mit der abgewogenen Substanz nach Einfrierung mit flüssiger Luft an die Apparatur angeschmolzen. Die Eichung und Messung vollzieht sich ebenso wie bei dem in der 1. Mitteilung auf S. 209 beschriebenen Apparat.

Da wir die Versuche bei ihrer großen Zahl nicht einzeln besprechen können, beschreiben wir den allgemeinen Arbeitsgang wie er ceteris paribus bei allen Versuchen zur Anwendung kam.

[1]) Die Eichung des Apparates geschah mit ungeschütztem Thermoelement unter direkter Berührung der Lötstelle mit dem Silitstab. Eine Eichkurve gestattete die Umrechnung der mit Schutzrohr gemessenen in die wahren Temperaturen.

Was zunächst die Katalysatoren angeht, so wurden Kaliumcarbonat und Vanadinpentoxyd in Form käuflicher Handelspräparate verwendet, die übrigen durch Fällung aus Salzlösungen mit Natriumbicarbonat bzw. Ammoniak bereitet. Die Mischkatalysatoren kamen in äquimolekularen Mengen zur Anwendung. Die Substanzen wurden in feuchtem Zustande auf den etwa erbsengroßen Bimsstein aufgetragen und dann bei 120° zwölf Stunden getrocknet.

Die Reaktionsprodukte, die sich in der ersten ungekühlten Falle und in den auf −75° gekühlten zwei weiteren Fallen ansammelten, wurden getrennt nach einer Trocknung mit gekörntem Chlorcalcium der fraktionierten Destillation unter Verwendung einer Widmerkolonne unterworfen. Hierbei wurden folgende Fraktionen erhalten:

1. Die bei 22—26° siedenden Anteile wurden in der Vorlage entweder mit flüssiger Luft ausgefroren, oder unter Ausschluß des Tageslichtes in einer Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff aufgefangen und so bromiert. Die Dampfdichtebestimmung ergab Werte um 53,5 (theor. Wert von C_4H_6 − 54,05). Die Analyse des flüssigen Bromids ergab C = 13,4: H = 1,5%, (theoretisch für $C_4H_6Br_4$: C = 12,85, H = 1,61%). Sdp. des Methylallens 19,5°.

2. 36—40° hatte ein Molekulargewicht von 65,8 (theor. Wert für C_5H_8 (Isopren) = 68). Analyse: C = 88,08%, H = 11,53% (theoretisch für C_5H_8: C = 88,16, H = 11,84%). Sdp. des Isopren: 34°.

3. 75—84°. Sie erwies sich als Benzol (Sdp. 80°), nach dem Ramanspektrum (s. o.) mit einigen Prozent 2,3-Dimethyl-butadien (Sdp. 69,5°) gemischt.

4. Von 108—115°, bestand aus Toluol (Sdp. 110°).

5. Von 130—137°, enthielt die Xylole.

6. 139—155°, im wesentlichen Styrol (Sdp. 140—141°).

7. 160—168°, Mesitylen (Sdp. 162—164°). Hier wurde auch der Schmelzpunkt zu −59° bestimmt. (Literaturangabe −57,5°).

8. 178—185°, bestand aus Inden (Sdp. 182,2°), Schmelzp. gef. −1° (Literaturangabe −2°), und enthielt nach dem Ramanspektrum daneben kleine Mengen *m*-Divinylbenzol.

9. Unter vermindertem Druck (18 mm) destilliert und bei 92—100° siedend: Naphthalin.

10. 126—130° (18 mm) hatte den Schmelzp. 70° und bestand aus Diphenyl.

11. 150—200° (18 mm) ergab Fluoren, das aus Methanol umkrystallisiert bei 113° schmolz.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Arbeit mit Geldmitteln förderte, sind wir zu großem Dank verpflichtet.

Mitteilung aus dem Institut für physikalische Chemie
der Universität Rostock

Zur Methodik der Berechnung von Molekulargewichten aus osmotischen Daten[1])

Von **G. V. Schulz**

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 22. September 1942)

I. Einleitung

Vor einigen Jahren wurde vom Verfasser eine Methode der Auswertung osmotischer Bestimmungen angegeben, die es erlaubt, auch dann Molekulargewichte auszurechnen, wenn der osmotische Druck starke Abweichungen von der van t'Hoffschen Gleichung zeigt[2]). Die in solchen Fällen bisher angewandte Extrapolationsmethode liefert im allgemeinen bei Molekulargewichten über 150000 sehr ungenaue Werte; durch die neue Auswertungsart wurde der Bereich genauer Bestimmungen bis zu Molekulargewichten von etwa 1000000 erweitert. Seitdem ist diese Methode im Freiburger Laboratorium in zahlreichen Untersuchungen geprüft worden, wobei sich zeigte, daß sie in einer großen Zahl sehr verschiedenartiger polymerhomologer Reihen anwendbar ist. Durch die größere Sicherheit, mit der gerade die hohen Molekulargewichte bestimmbar wurden, konnten nunmehr Probleme der Konstitutionsermittelung makromole-

[1]) Molekulargewichtsbestimmungen an makromolekularen Stoffen XIV; XIII. Mitteilung: E. Husemann u. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) 52, 1 (1942).

[2]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 176 317 (1936); Angew. Chem. 49, 863 (1936).

kularer Stoffe[3]) und der chemischen Kinetik der Polymerisationsvorgänge[4]) sicherer als bisher bearbeitet werden.

Die Methode sowie die mit ihr erzielten Ergebnisse sind kürzlich zusammenfassend dargestellt worden[5]). Nachdem jetzt von verschiedenen Seiten Molekulargewichtsbestimmungen mit einem vom Verfasser ausgearbeiteten Osmometer[2]) gemacht werden, sind einige Fragen bei der Auswertung derartiger Bestimmungen aufgetreten, die in den bisher erschienenen Veröffentlichungen nur sehr knapp behandelt worden sind. Einer Anregung aus Kreisen der Technik folgend, soll im folgenden die Methode noch einmal genauer geschildert werden, wobei ihre praktische Anwendung an Hand zahlenmäßig durchgerechneter Beispiele erläutert wird. Auch auf ihren Anwendungsbereich und die Kontrollen wird kurz eingegangen.

II. Beschreibung der Methode

Die Auswertung osmotischer Messungen macht keine Schwierigkeiten, wenn der osmotische Druck in dem betreffenden System der van t'Hoffschen Gleichung gehorcht. Das Molekulargewicht ist dann durch die Gleichung

$$M = \frac{RTc}{p}, \tag{1}$$

gegeben. Rechnet man den osmotischen Druck p in Atmosphären und die Konzentration c in g/Liter, so ist RT in Literatmosphären einzusetzen. Bei makromolekularen Stoffen mit Fadenmolekülen ist nun vielfach Gleichung (1) nicht gültig, was daran kenntlich ist, daß der Quotient p/c (der reduzierte osmotische Druck) mit der Konzentration veränderlich ist. In der Regel steigt er mit der Konzentration an, wie z. B. die Abb. 1, 4 und 5 zeigen.

In diesem Fall kann man die rechte Seite von (1) mit einem Korrekturglied versehen, das einer scheinbaren erhöhten

---

[3]) Vgl. H. Staudinger, Organ. Kolloidchemie 2. Aufl. Braunschweig 1942.

[4]) Vgl. G. V. Schulz u. E. Husemann, Angew. Chem. **50**, 767 (1937); G. V. Schulz u. F. Blaschke, Z. physik. Chem. (B) **51**, 75 (1942).

[5]) G. V. Schulz, Fortschr. d. Chem. Phys. u. Techn. makromol. Stoffe **2**, 49 (1942).

Volumbeanspruchung der gelösten Substanz Rechnung trägt. Man erhält dann

$$M = \frac{RTc}{p} \frac{1}{1 - cs}, \tag{2}$$

worin das „spezifische Wirkungsvolumen" s den Volumanteil in Litern bedeutet, den 1 g der gelösten Substanz scheinbar in der Lösung beansprucht.

Während s bei sphärokolloiden Eiweißstoffen[6]), ferner beim Glykogen, das annähernd kugelförmige Moleküle hat[6a]), annähernd unabhängig von der Konzentration ist, nimmt es bei Stoffen mit Fadenmolekülen im allgemeinen mit wachsender Konzentration ab. Es zeigte sich hierbei, daß zwischen s und p die von (2) unabhängige Gleichung

$$s = \sqrt[\nu]{\frac{k}{p}}, \tag{3}$$

gültig ist[7]).

Für die Auswertung der Molekulargewichte hat sich nun die Tatsache als bedeutungsvoll erwiesen, daß die Konstanten k und ν zwar von der Art der gelösten Substanz und des Lösungsmittels, jedoch innerhalb einer polymer-homologen Reihe nicht vom Molekulargewicht abhängig sind[2]). Aus (2) und (3) folgt daher die Gleichung:

$$M = \frac{RTc}{p\left(1 - c\sqrt[\nu]{\frac{k}{p}}\right)}, \tag{4}$$

mit der man Molekulargewichte auch bei beliebig hohen Abweichungen vom van t'Hoffschen Gesetz berechnen kann, wenn man die Konstanten k und ν kennt.

Nun ist die Ausrechnung des Wurzelausdruckes in Gleichung (4) sehr unbequem; es hat sich daher folgendes graphische Verfahren bewährt: Man trägt auf Logarithmenpapier s gegen p auf, wobei man wegen der aus (3) folgenden Gleichung

$$\log s = \frac{1}{\nu} \log k - \frac{1}{\nu} \log p, \tag{3a}$$

[6]) R. Stöver u. H. H. Weber, Biochem. Z. 259, 269 (1933).

[7]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) 158, 137 (1932). Die Gleichung ist übereinstimmend mit der Freundlich-Posnjakschen Quellungsgleichung.

eine Grade mit der Neigung $1/\nu$ erhält (vergl. Abb. 3 und 6). Man kann auf dieser Geraden ohne weitere Rechnung den zu jedem gemessenen osmotischen Druck zugehörigen Wert von s abgreifen und in Gleichung (2) zur Berechnung des Molekulargewichts einsetzen.

Die Ausrechnung der Molekulargewichte nach der eben beschriebenen Methode ist — wie man sieht — sehr einfach, wenn man erst einmal die $s(p)$-Funktion (im folgenden kurz als s-Kurve bezeichnet) aufgestellt hat. Die Auffindung der für eine polymerhomologe Reihe in einem bestimmten Lösungsmittel gültigen s-Kurve erfordert jedoch in jedem Fall einen etwas größeren Arbeitsaufwand. Das hierbei anzuwendende Verfahren wird im folgenden Abschnitt geschildert.

III. Aufstellung der $s(p)$-Funktion (s-Kurve)

Bei der Aufstellung der s-Kurve geht man von der aus (2) folgenden Gleichung

$$s = \frac{1}{c} - \frac{RT}{pM}, \tag{5}$$

aus. Diese kann man selbstverständlich nur dann auswerten, wenn man M kennt. Sie ist daher nur an verhältnismäßig niederen Polymeren einer Reihe anwendbar, bei dem M durch Extrapolation ermittelt werden kann[1]). Dieses geschieht in der Weise, daß man p/c in Abhängigkeit von c aufträgt und die erhaltene Kurve nach der Konzentration $c = 0$ rückwärts verlängert. Der Limeswert gibt das Molekulargewicht nach der aus (1) folgenden Gleichung

$$M = \frac{RT}{\lim\left(\frac{p}{c}\right)}, \tag{6}$$

an. Aus (5) und (6 folgt ferner

$$s = \frac{1}{c} - \frac{\lim\left(\frac{p}{c}\right)}{p}. \tag{7}$$

Hieraus ergibt sich nun, daß man s um so genauer berechnen kann, je sicherer $\lim(p/c)$ bekannt ist. Leider ist jedoch

[1]) Die bei niedermolekularen Stoffen übliche Extrapolationsmethode [vgl. Beckmann, Z. physik. Chem. 2, 720 (1888)] wurde von W. Ostwald [Kolloid-Z. 49, 60 (1929)] erstmals auf kolloide Lösungen angewandt.

die Bestimmung des Limeswertes mit einer wesentlich größeren Unsicherheit behaftet, als allgemein angenommen wird. Dies soll an Abb. 1 erläutert werden, in welcher Messungen an zwei Nitrocellulosen dargestellt sind. An jedem Meßpunkt ist die Größe des mittleren Fehlers der osmotischen Messung durch einen senkrechten Strich angegeben.

Berücksichtigt man nur die zu den höheren Konzentrationen gehörenden Meßpunkte, so findet man einen annähernd linearen

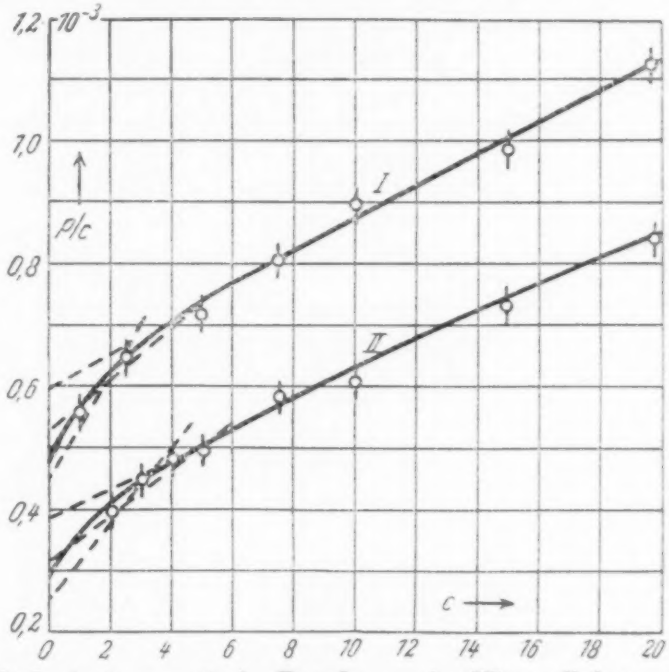


Abb. 1. Reduzierte osmotische Drucke zweier Nitrocellulosen in Aceton
—— Berechnet nach Gleichung (4)
- - - - Extrapolierte Kurven unter verschiedenen Annalumen

Kurvenverlauf, dessen Rückextrapolation einen verhältnismäßig hohen Limeswert ergibt (obere gestrichelte Kurve). Berücksichtigt man vorwiegend die bei niederen Konzentrationen gemessenen Werte, so erhält man etwa die mittlere gestrichelte Linie. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenze der Messungen ist jedoch auch noch die untere gestrichelte Linie möglich. Man erhält also durch graphische Extrapolation keinen scharfen Limeswert, sondern einen ziemlich breiten Bereich, innerhalb dessen der wahre Limeswert liegen muß.

Um die richtige *s*-Kurve zu finden, geht man daher so vor, daß man probeweise aus einer Konzentrationsreihe die

s-Werte für eine Anzahl verschiedener Limeswerte ausrechnet. Man erhält dann für jeden Limeswert eine Reihe zusammengehöriger s- und p-Werte. Eine solche Rechnung ist in Tab. 1

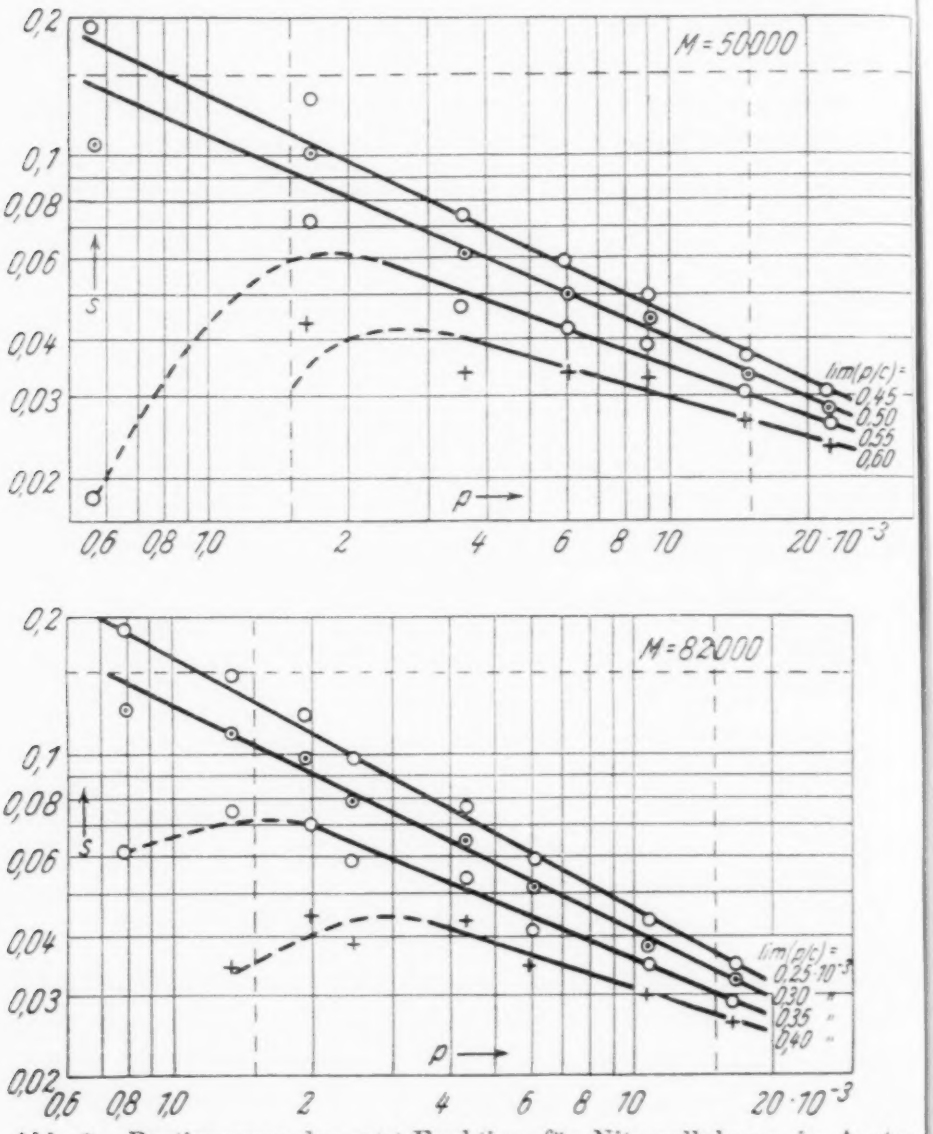


Abb. 2. Bestimmung der $s\,(p)$-Funktion für Nitrocellulosen in Aceton (vgl. Tab. 1)

durchgeführt, und die entsprechenden Werte sind in Abb. 2 aufgetragen. Es zeigt sich hierbei, daß man bei Anwendung eines zu hohen Limeswertes für die kleinen Konzentrationen negative s-Werte erhält, bzw. daß die s-Kurve durch ein Maximum

Tabelle 1

Berechnung der s-Kurve für 2 Nitrocellulosen in Aceton

c	$p \cdot 10^3$	$\frac{1}{c}$	$\frac{RT}{pM}$	s nach (5)	$\frac{RT}{pM}$	s nach (5)	$\frac{RT}{pM}$	s nach (5)	$\frac{RT}{pM}$	s nach (5)
Nitrocellulose I; $\lim \frac{p}{c} = 0{,}60 \cdot 10^{-3}$					$0{,}55 \cdot 10^{-3}$		$0{,}50 \cdot 10^{-3}$		$0{,}45 \cdot 10^{-3}$	
1	0,56	1,000	1,07	− 0,070	0,982	0,018	0,892	0,108	0,804	0,196
2,5	1,68	0,400	0,357	0,043	0,328	0,072	0,298	0,102	0,268	0,132
5,0	3,60	0,200	0,167	0,033	0,153	0,047	0,139	0,061	0,126	0,074
7,5	6,06	0,1333	$0{,}099_5$	$0{,}033_8$	$0{,}091_1$	$0{,}042_8$	$0{,}082_9$	$0{,}050_3$	$0{,}074_6$	0,058
10,0	8,95	0,1000	0,067	0,033	$0{,}061_4$	$0{,}038_6$	$0{,}055_9$	$0{,}044_1$	$0{,}050_2$	$0{,}049_8$
14,9	14,7	0,0670	0,0408	0,0262	0,0374	0,0304	0,0340	0,0325	0,0307	0,0363
19,8	22,2	0,0504	0,0270	0,0226	0,0247	0,0257	0,0225	0,0279	0,0203	0,0301
Nitrocellulose II; $\lim \frac{p}{c} = 0{,}40 \cdot 10^{-3}$					$0{,}35 \cdot 10^{-3}$		$0{,}30 \cdot 10^{-3}$		$0{,}25 \cdot 10^{-3}$	
2,0	0,8	0,500	0,500	0	0,438	0,062	0,375	0,125	0,312	0,188
3,0	1,35	0,333	0,298	0,035	0,259	0,074	0,222	0,111	0,185	0,148
4,0	1,95	0,250	0,205	0,045	$0{,}179_5$	$0{,}070_5$	0,152	0,098	0,128	0,112
5,0	2,48	0,200	0,161	0,049	0,141	0,059	0,121	0,079	0,101	0,099
7,5	4,4	0,1333	$0{,}090_8$	0,0422	$0{,}079_7$	$0{,}053_6$	$0{,}068_1$	$0{,}065_2$	$0{,}056_8$	$0{,}076_2$
10,0	6,1	0,1000	$0{,}065_5$	0,0345	$0{,}057_4$	0,0426	$0{,}049_2$	$0{,}050_8$	0,0410	$0{,}059_6$
14,9	$10{,}8_3$	0,0670	0,0369	0,0300	0,0323	0,0347	0,0287	0,0383	0,0231	0,0439
19,8	16,6	0,0504	0,0241	0,0263	0,0211	0,0293	0,0181	0,0325	0,0153	0,0353

läuft, was theoretisch unverständlich wäre [8]). In unserem Beispiel erhält man erst eine Gerade entsprechend Gleichung (3a) bei den Limeswerten $0{,}50 \cdot 10^{-3}$ für Meßreihe I und $0{,}30 \cdot 10^{-3}$ für Meßreihe II. Diese Limeswerte sind also als die wahrscheinlichsten anzusehen. Noch niedrigere Limeswerte sind wieder unwahrscheinlicher. Man erhält mit ihnen zwar noch lineare s-Kurven, jedoch muß man bei der Grenzwertbildung eine zu starke Krümmung der $p/c\,(c)$-Kurven im Anfangsteil annehmen. — Bei dem soeben durchgerechneten Beispiel wurden die Intervalle zwischen den verschiedenen angenommenen Limeswerten ziemlich weit gelegt. Es ist meist vorteilhaft, in der Umgebung des

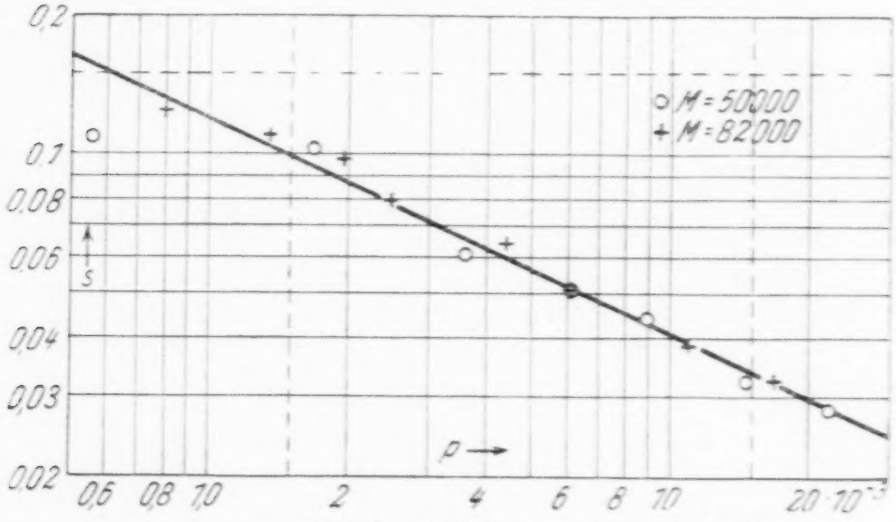


Abb. 3. $s\,(p)$-Funktion für Nitrocellulosen in Aceton

richtigen Limeswertes noch einige engere Intervalle probeweise durchzurechnen, da dadurch die s-Kurve noch genauer festgelegt werden kann.

Trägt man die so gefundenen s-Kurven für verschiedene Vertreter einer polymerhomologen Reihe in einem Koordinatensystem auf, so sieht man, daß diese sich decken. Die s-Werte der beiden Präparate aus Tab. 1 sind z. B. in Abb. 3 gegen den gemessenen osmotischen Druck aufgetragen. Es zeigt sich, daß sie innerhalb der Fehlergrenzen der Messung auf der gleichen Geraden liegen. Die s-Kurve für Nitrocellulosen in

[8]) Bezüglich der theoretischen Zusammenhänge vgl. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (A) **184**, 1 (1939).

Aceton ist hierdurch festgelegt, und man kann daraufhin nach der oben beschriebenen Methode in dieser polymerhomologen Reihe Molekulargewichte aus osmotischen Messungen berechnen. Tab. 2 zeigt, daß dieses Verfahren konzentrationsunabhängige Molekulargewichte bis mindestens 445 000 zu errechnen erlaubt*).

Tabelle 2

Berechnung der Molekulargewichte von 4 Nitrocellulosen

c	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	s nach Abb. 3	M nach (2)	M (Mittel)
			Nitrocellulose N 65		
1	0,56	0,56	0,156	52 000	
2,5	1,63	0,65	0,096	49 500	
5,0	3,60	0,72	0,066	51 000	
7,5	6,03	0,805	0,052	50 000	50 200
10,0	8,95	0,895	0,0435	48 500	
14,9	14,7	0,985	0,034	50 500	
19,8	22,2	1,12	0,0292	50 000	
			Nitrocellulose N 66		
2,0	0,80	0,4	0,131	83 000	
3,0	1,35	0,45	0,104	79 500	
4,0	1,95	0,485	0,088	78 500	
5,0	2,48	0,495	0,079	82 000	
7,5	4,4	0,585	0,060	76 500	80 100
10,0	6,1	0,61	0,052	84 000	
14,9	10,8	0,725	0,040	84 000	
19,8	16,6	0,84	0,0325	82 500	
			Nitrocellulose N 67		
2,5	0,55	0,22	0,158	185 000	
5,0	1,44	0,29	0,101	174 000	
7,5	2,5	0,335	0,078	177 000	175 000
10,0	3,9	0,39	0,064	175 000	
19,8	12,2	0,615	0,038	162 000	
			Nitrocellulose N 68		
2,5	0,30	0,12	0,200	410 000	
5,0	0,78	0,155	0,134	473 000	445 000
7,5	1,52	0,205	0,098	452 000	

*) Die gleiche s-Kurve wurde in den Arbeiten von H. Staudinger u. R. Mohr [Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 2320 (1937)] benutzt.

IV. Anwendungsbereich und Kontrolle der Methode

Gegen die Anwendung der neuen Methode wurden gelegentlich Bedenken geäußert, die darauf fußten, daß die nach ihr berechneten Molekulargewichte nicht völlig mit denen übereinstimmen, welche man durch Extrapolation der $p/c(c)$-Kurven erhält. Hiergegen ist zunächst anzuführen, daß die Extrapolationsmethode bei Berücksichtigung der Meßfehler keine sehr scharfen Molekulargewichte gibt, wie im Abschnitt III ausgeführt wurde[9]).

Ferner wurden jedoch bei der Anwendung der Extrapolationsmethode Voraussetzungen über den Funktionsverlauf

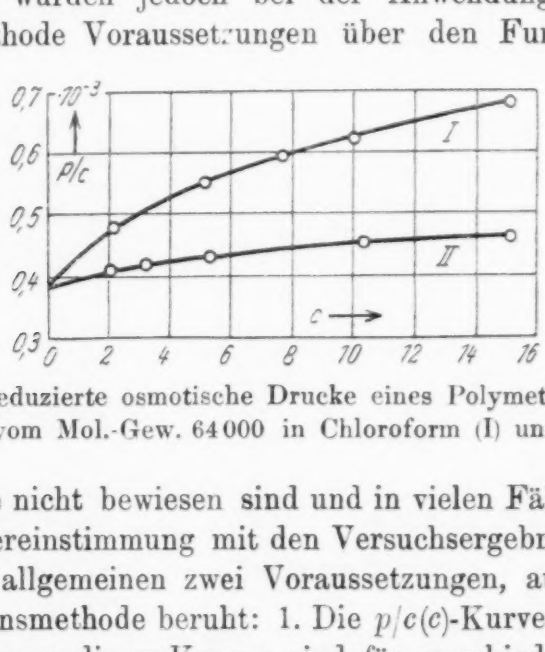


Abb. 4. Reduzierte osmotische Drucke eines Polymethacrylsäuremethylesters vom Mol.-Gew. 64000 in Chloroform (I) und Aceton (II)[9]).

gemacht, die nicht bewiesen sind und in vielen Fällen durchaus nicht in Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen stehen. Es sind im allgemeinen zwei Voraussetzungen, auf denen die Extrapolationsmethode beruht: 1. Die $p/c(c)$-Kurven sind linear; 2. die Neigungen dieser Kurven sind für verschiedene Vertreter einer polymer-homologen Reihe übereinstimmend.

Die erste Voraussetzung scheint in manchen Fällen, z. B. bei Kautschuk-Kohlenwasserstoffen, zuzutreffen[10]). In anderen Fällen trifft sie jedoch offensichtlich nicht zu, wie beispielsweise die in den Abb. 1, 4 und 5 dargestellten Kurven zeigen. Oft kann

[9]) H. Staudinger u. H. Warth [J. prakt. Chem. [2] **155**, 261 (1940)] zeigten übrigens, daß die Abweichungen zwischen der Limesmethode und der des Verfassers dort, wo der Vergleich durchführbar ist, nur wenige Prozente betragen.

[10]) H. Staudinger u. Kl. Fischer, J. prakt. Chem. [2] **157**, 19, 158 (1940).

man den Grenzwert des reduzierten osmotischen Druckes schärfer ermitteln, indem man die gleiche Substanz in zwei verschiedenen Lösungsmitteln mißt, wofür Abb. 4 ein Beispiel zeigt[9]). Hier ist ein Polymethacrylsäureester in Chloroform und Aceton gemessen worden. Würde man Kurve I linear extrapolieren, so erhielte man einen Limeswert von etwa $0{,}47 \cdot 10^{-3}$. Der Vergleich mit der Messung in Aceton zeigt jedoch, daß der richtige Limeswert wesentlich tiefer, nämlich bei $0{,}39 \cdot 10^{-3}$ liegt. Ferner weisen beide Kurven eine deutliche Krümmung auf. Wertet man die beiden Meßreihen nach der in den vorigen Abschnitten beschriebenen Methode aus, so findet man für beide Lösungsmittel übereinstimmend ein Molekulargewicht, das dem niedrigen Limuswert entspricht[9]).

Viel diskutiert wurden die Verhältnisse bei Nitrocellulosen. Abb. 1 zeigt, daß bei diesen die Kurven bei Konzentrationen über 0,5% annähernd linear verlaufen, daß jedoch bei geringeren Konzentrationen eine Abwärtskrümmung eintritt. Frühere Messungen von Büchner und Steutel[11]) zeigten einen annähernd linearen Verlauf, jedoch streuen die Meßpunkte dieser Autoren so stark, daß die Linearität der Kurven nicht genau festgestellt werden kann. Man sollte überhaupt bei solchen Kurvendiskussionen weniger auf die ausgezogenen Linien als auf die Meßpunkte achten. Neuere Messungen von K. H. Meyer und Wolff[12]) an Nitrocellulosen zeigen einen linearen Verlauf, jedoch sind auch dort die Konzentrationen so hoch, daß über den Verlauf bei kleineren Konzentrationen nichts ausgesagt werden kann. Diese Versuche zeigen auch, daß die Neigungen der $p/c\,(c)$-Kurven einander nicht parallel sind. Die Autoren behaupten dieses zwar, jedoch zeigt eine genauere Auswertung[1]), daß die Neigungen für die zwei Nitrocellulosen $E\,400$ und $E\,950$ um 20% differieren. Infolgedessen ist auch das Molekulargewicht für das Präparat E 1440, welches durch Extrapolation aus einem einzigen Meßwert berechnet wurde, illusorisch. Übrigens geht bereits aus den in Abb. 1 dargestellten Versuchen hervor, daß die Kurven bei Stoffen,

[11]) E. H. Büchner u. H. E. Steutel, Kgl. Akad. Wetensch. Amsterdam **36**, 671 (1933).

[12]) K. H. Meyer u. E. Wolff, Kolloid-Z. **89**, 194 (1939).

die zu einer polymer-homologen Reihe gehören, um so steiler verlaufen, je niedriger das Molekulargewicht ist.

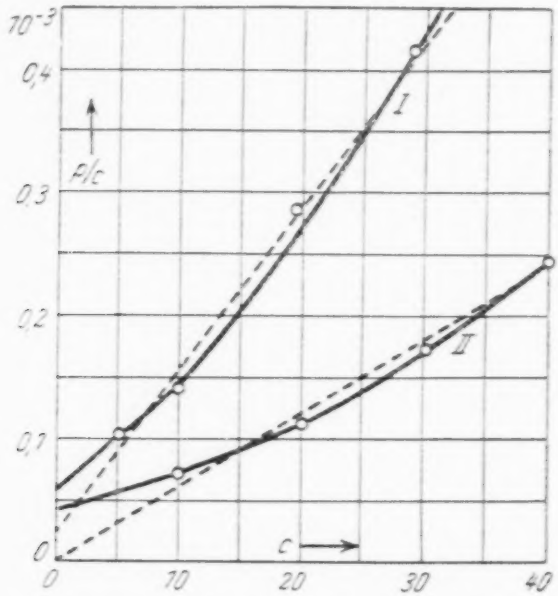


Abb. 5. Reduzierte osmotische Drucke eines Polystyrols (M = 420000) in Toluol (I)[2]) und eines Polymethacrylsäure-methylesters (M = 560000) in Aceton (II)[13])

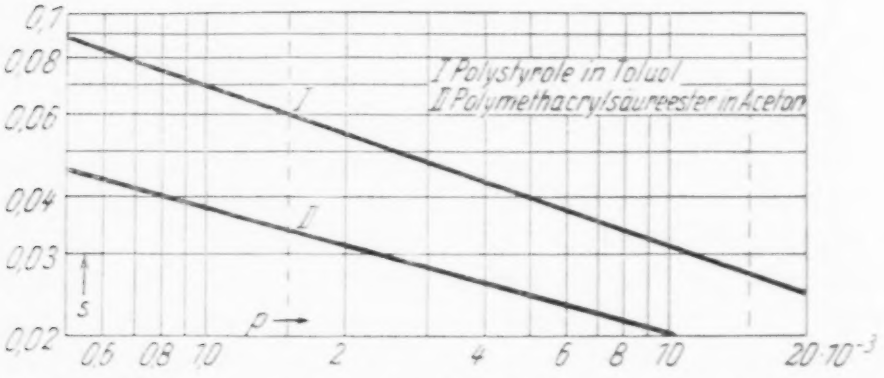


Abb. 6. s-Kurven von Polystyrolen in Toluol[2]) und Polymethacrylsäure-methylestern in Aceton[13])

Der Anstieg der $p/c\,(c)$-Kurven braucht nicht immer konkav zur Abszisse zu sein. Häufig kommen Kurven vor, die konvex zur Abszisse verlaufen. In solchen Fällen liefert die lineare Extrapolation zu niedrige Limeswerte und dann zu

[13]) G. V. Schulz u. A. Dinglinger, J. prakt. Chem. [2] **158**, 136 (1941).

hohe Molekulargewichte. Kurve 2 in Abb. 5 hat z. B. einen Limeswert von annähernd Null, was einem unendlich hohen Molekulargewicht entspräche. Nach der neuen Methode erhält man jedoch für sämtliche Meßwerte mit guter Übereinstimmung $M = 560000$. Die Molekulargewichtsberechnung der beiden in Abb. 5 dargestellten Meßreihen ist in Tab. 3 zusammengestellt. Man sieht ferner, daß sich die nach (4) berechneten Kurven viel besser den Meßreihen anpassen, als eine lineare Funktion dies zu tun vermag. Die ausgezogenen Linien sind unter Verwendung der in Abb. 6 dargestellten s-Kurven berechnet.

Tabelle 3

Berechnung von Molekulargewichten bei starken Abweichungen von der van t'Hoffschen Gleichung

c g/Liter	$p \cdot 10^3$	$\frac{p}{c} \cdot 10^3$	s nach Abb. 6	M nach (6)
1. Polystyrol in Toluol[2])				
5,0	0,52	0,104	0,0845	410 000
9,9	1,4	0,141	0,0615	445 000
19,6	5,6	0,285	0,038	(340 000)
29,0	12,0	0,415	0,0295	410 000
2. Polymethacrylsäure-methylester in Chloroform[13])				
10	0,71	0,071	0,0415	585 000
20	2,21	0,1105	0,0305	570 000
30	5,15	0,172	0,0243	534 000
40	9,71	0,243	0,0204	560 000

Inzwischen ist an 15 Systemen von natürlichen und synthetischen Hochpolymeren in sehr verschiedenen Lösungsmitteln die oben beschriebene Methode angewandt worden[5]). Dabei hat sich gezeigt, daß die Gleichungen (2) bis (4) für Stoffe mit Fadenmolekülen eine fast universelle Gültigkeit besitzen. Nur bei wenigen Stoffen, deren Moleküle einen komplizierteren Bau haben — wie z. B. Stärken und ihre Derivate[14]) — erwiesen sich die Konstanten k und ν als vom Molekulargewicht abhängig. In anderen Fällen trat gelegentlich ein kleiner Gang bei den höheren Molekulargewichten auf[13]), [15]). Die Abweichungen

[14]) H. Staudinger u. E. Husemann, Liebigs Ann. Chem. 527, 195 (1937).

[15]) z. B. bei Acetylcellulosen. Vgl. H. Staudinger u. G. Daumiller, Liebigs Ann. Chem. 529, 219 (1937).

waren jedoch so hart an der Fehlergrenze der osmotischen Messungen, daß es nicht sicher ist, ob sie reell sind. Jedenfalls ist der Effekt so gering, daß die Anwendbarkeit der Methode hierdurch kaum beeinträchtigt wird.

In letzter Zeit wurden eine Reihe von Kontrollen der osmotisch bestimmten Molekulargewichte mit den nach anderen Methoden gewonnenen ausgeführt, die zu guten Bestätigungen innerhalb der Meßfehlergrenzen führten[5]. Neuerdings konnten Husemann und Weber[16]) die osmotisch ermittelten Molekulargewichte mit auf chemischem Wege nach der Endgruppenmethode bestimmten bis zum Molekulargewicht 336000 vergleichen. Sie zeigten, daß man unter geeigneten Versuchsbedingungen Cellulosen in Monocarbonsäuren verwandeln kann. In diesen läßt sich nach der „Reversibel-Methylenblau-Methode" von O. H. Weber[17]) sehr genau der Carboxylgehalt bestimmen. Aus diesem Endgruppengehalt berechnet man in der üblichen Weise das Molekulargewicht. Die Versuche ergaben, daß die osmotischen und die durch Endgruppenbestimmung ermittelten Molekulargewichte bis zu dem hohen, oben erwähnten Wert innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

[16]) E. Husemann u. O. H. Weber, J. prakt. Chem. [2] **161**, 1 (1942).

[17]) O. H. Weber, J. prakt. Chem. [2] **158**, 33 (1941).

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 708 61. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5. Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany